ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Д. ШЕНБЕРГ

# ЭФФЕКТ ДЕ ГААЗА — ВАН АЛЬФЕНА

Недавняя работа Онзагера [1] по теории эффекта Де Гааза — ван фена показала, что этот эффект может служить хорошим средством изучения электронной структуры металлов. Онзагер показал, что иод осцилляций ($P = \Delta\frac{1}{H}$) обратно пропорционален экстремальному чению площади поперечного сечения поверхности Ферми плоскостями, пендикулярными к полю.

Данные, касающиеся экстремальных значений площадей, позволяют, показали Лифшиц и Погорелов [2], построить полярную диаграмму ерхности (если поверхность центрально-симметрична и не слишком ривлена). Этот метод изучения поверхности Ферми имеет важное пре- щество перед другими методами; оно заключается в том, что, если, это обычно имеет место в многовалентных металлах, поверхность рми можно себе представить составленной из отдельных замкнутых тей (содержащих электроны или дырки), то каждая отдельная часть словливает свой собственный период, и, таким образом, по крайней е принципиально, может быть изучена отдельно. В других же методах пример, изучение аномального скин-эффекта) измеряемая величина дставляет собой сумму эффектов от всех различных частей, и отдельные составляющие обычно не могут быть изучены. Кроме того, в большин- е других явлений в металлах играют роль более сложные величины, едненные по фермиевской поверхности, а не такая простая характе- тика, как экстремальное значение площади поперечного сечения. Прин- иально эффект Де Гааза — ван Альфена может дать еще больше, если ледовать зависимость амплитуды осцилляций от поля и температуры.

Согласно формуле, полученной Лифшицем и Косевичем [3] на основе ее строгого развития идеи Онзагера, можно найти значение величины $/dE)_0$ у поверхности Ферми, где $A$ — экстремальное значение площади еречного сечения поверхности постоянной энергии $E$. Из значения $/dE)_0$ можно вычислить скорость электрона. На практике такое при- ение теории весьма затруднительно из-за трудности разделения амп- уд различных отдельных периодических членов, которые в наблюдае- х осцилляциях обычно проявляются одновременно.

Вплоть до самого недавнего времени бо́льшая часть эксперименталь- х работ была выполнена при помощи крутильного метода, в котором еряется момент пары, действующей на кристалл, подвешенный в од- одном магнитном поле. Из-за ограниченности полей, которые могут ть использованы в этом методе, и из-за недостаточных стабильности и ородности поля этим методом практически невозможно измерить пе- оды, заметно более короткие, чем $P \sim 10^{-7}$ Gs$^{-1}$, а теория показывает, это соответствует только очень малой площади поперечного сечения по- хности Ферми. Действительно, число $n$ электронов (или дырок), ержащихся в замкнутой части поверхности Ферми, которой соответст- т период указанного порядка величины, составляет всего около $10^{-3}$ на м для типичного металла (для сферической поверхности применимо остое соотношение: $n = 0{,}95 \cdot 10^{-14}\ V/P^{3/2}$, где $V$ — атомный объем). я большинства металлов другие явления (удельная теплоемкость, ктрическая проводимость, эффект Холла и т. д.) указывают на то, что

должны существовать такие части поверхности Ферми, которые содер[…] число электронов или дырок, близкое к единице на атом; поэтому эф[…] Де Гааза—ван Альфена, измеренный крутильным методом, может, […] видимому, дать только то, что может быть названо «тонкой структу[…] поверхности Ферми, — небольшие группы электронов и дырок, содер[…]щихся в малых частях поверхности Ферми в том месте, где она пер[…]кает границы зон Бриллюэна. Бо́льшие же части поверхности Фе[…] в многовалентных металлах и полная поверхность в одновалентных […]таллах должны дать осцилляции эффекта Де Гааза — ван Альфена с […]риодом $P \sim 10^{-9} \div 10^{-8}$ Gs$^{-1}$ и, кроме того, амплитуды этих осцилля[…] должны стать заметными только в полях порядка $50 \div 100$ kGs, кото[…] обычно в электромагните получить нельзя.

Для наблюдения таких осцилляций я, следуя по стопам моего учит[…] Капицы, разработал новый метод измерений, в котором поле созда[…] импульсным методом при помощи разряда конденсатора и достигает […]ксимального значения около 100 kGs; полный разряд длится около 1/30 […] Металлический монокристаллический образец в форме тонкой провол[…] окружен катушкой, в которой при разряде конденсатора возни[…] э.д.с., пропорциональная $dM/dH$ и $dH/dt$; после усиления эта э.[…] подается на осциллограф. Амплитуда колебаний величины $dM/dH$ п[…]порциональна частоте колебаний, т. е. $1/P$, поэтому метод очень чувст[…]телен к осцилляциям малого периода. Использование этого метода […]зволило обнаружить новые осцилляции со значениями $P$ в интерв[…] примерно $6 \cdot 10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-8}$ Gs$^{-1}$ в свинце, олове и кадмии; у натрия, м[…] серебра, золота, ртути, галлия, висмута, сурьмы, индия, цинка и алю[…]ния очень короткие периоды осцилляций пока не обнаружены, хотя […] цинка и алюминия довольно короткие периоды, уже наблюдавши[…] ранее при более слабых полях, хорошо обнаруживаются и этим метод[…] Очевидной возможной причиной некоторых из этих отрицательных […]зультатов может быть усложняющий эффект, обусловленный пара[…]ными токами, индуцируемыми в образце при изменении поля. Это вы[…]вает отставание поля внутри образца от внешнего поля, и, если отстава[…] велико сравнительно с интервалом в один период, амплитуда осцилля[…] будет, очевидно, значительно уменьшена. Для некоторых металлов уде[…]ное сопротивление в магнитном поле возрастает настолько сильно, […] этот эффект не играет роли, но для натрия, меди, серебра, золота, ин[…] и, быть может, некоторых других эффект паразитных токов действител[…] может быть причиной кажущегося отсутствия осцилляций эффекта […] Гааза — ван Альфена. Тот факт, что в цинке и алюминии более длин[…] период ($\sim 10^{-7}$) хорошо обнаруживается даже при весьма высоких з[…]чениях $dH/dt$, делает маловероятным, чтобы паразитные токи могли […]скировать осцилляции с более коротким периодом.

Чтобы устранить эффект паразитных токов, нами была испробов[…] модифицированная установка для получения высоких полей. Устано[…] была такова, что измерялись магнитные свойства в тонком скин-слое в […]диочастотном поле с частотой 10 MHz. Выходная амплитуда малень[…] катушки взаимной индуктивности, окружающей образец и питае[…] этим радиочастотным током, колеблется так же, как колеблется $dM$[…] с изменением наложенного сильного магнитного поля; получающееся […] выходе напряжение выпрямляется, усиливается, и изменение $dM$[…] подается на осциллограф. Этот радиочастотный метод действует хор[…] во всех случаях, когда действует и прямой метод, но дает отрицатель[…] результаты в тех металлах, в которых отказывает прямой метод, несмо[…] на то, что при этом измеряются только свойства скин-слоя (толщи[…] порядка $10^{-4}$ см). Возможно, что эти трудности связаны с невозможнос[…] избежать краевых эффектов, а изменения поля вблизи концов обра[…] вызванные паразитными токами, могут быть достаточны для того, чт[…] «смазать» осцилляции.

Возможно, однако, что, хотя радиочастотный метод в значительной сте-ни и устраняет эффект от паразитных токов, амплитуда колебаний эф-кта Де Гааза — ван Альфена слишком мала, чтобы ее можно было об-ружить. Наконец, возможно также, что заметная амплитуда осцилляций еет место только для определенной узкой области направлений поля носительно кристаллографических осей и что проведенные до сих пор, сущности предварительные, опыты не охватили этих областей. Данные, сающиеся свинца и олова, показывают, что самые короткие периоды цилляций заметным образом наблюдаются только в пределах около ° относительно определенных кристаллографических направлений. Опыты по исследованию этих возможностей продолжаются.

Хотя все сказанное выше позволяет считать, что отрицательные ре-льтаты не являются окончательными, я полагаю, что, если очень корот-ие периоды осцилляций, характерные для больших частей поверхности ерми, вообще встречаются в упоминавшихся выше металлах, то их ам-литуды значительно — в 100 или 1000 раз — меньше, чем предсказанная оретической формулой для свободных электронов. Если это так, то то означает, что важные аспекты вопроса о влиянии поля кристалличе-кой решетки на движение электронов в магнитном поле не учтены тео-ией в ее современном состоянии. Уже имеются данные, вытекающие из ормы зависимости амплитуды осцилляций от поля в слабых полях, том, что энергетические уровни расширяются больше, чем можно ожи-ать, исходя из электронных столкновений; другие расхождения с тео-ией также показывают, что она нуждается в улучшении.

Возвращаясь к проблеме определения поверхностей Ферми для ме-аллов, мы видим, что положение сейчас таково, что для немногих метал-лов, в частности для висмута, сурьмы и мышьяка, может быть получено вполне удовлетворительное согласие с теорией, если предположить, что соответствующие части поверхности Ферми представляют собой эллип-соиды. Для других металлов представление об эллипсоидальной форме явно ведет к противоречиям, но до сих пор еще не была систематически использована идея Онзагера для определения действительной формы по-верхности Ферми из экспериментальных данных. Начало в этом направ-лении было недавно положено Гуннерсеном [4], который смог показать, что осцилляции с самыми короткими периодами могут быть разложены по этим периодическим членам. Из систематического изучения изменения этих периодов с направлением поля он показал, применяя теорему Лиф-шица и Погорелова, что соответствующие части поверхности Ферми эк-вивалентны трем «подушкообразным» поверхностям со взаимно перпен-дикулярными главными осями. Теоретическое рассмотрение, проведенное Гейне, исходит из того, что эти поверхности составлены из частей поверх-ности Ферми внутри углов первой зоны Бриллюэна.

Систематическое изучение свинца, в котором наблюдаемые осцилля-ции, по-видимому, вызваны большими частями поверхности Ферми, было начато Гольдом методом импульсного поля. Вместо вращающегося маг-нитного поля, как в обычном методе крутильных колебаний, кристалл и катушка вращаются внутри соленоида, и все возможные направления поля относительно кристаллографических осей могут быть получены в различных плоскостях. В свете полученного опыта можно надеяться, что этот метод будет применяться более широко.

Мондовская лаборатория,
Кембридж, Англия

**Цитированная литература**

1. Onsager L., Phil. Mag. 43, 1006 (1952).
2. Лифшиц И. М., Погорелов А., ДАН СССР, 96, 1143 (1954).
3. Лифшиц И. М., Косевич А. М., ЖЭТФ, 29, 730 (1955).
4. Gunnersen E., Thesis.— Univ. of Cambridge, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

Н. Е. АЛЕКСЕЕВСКИЙ, Н. Б. БРАНДТ и Т. И. КОСТИНА

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТА

В результате проводившихся нами работ по изучению сверхпровод мости бинарных сплавов на основе висмута [1, 2] и влияния давления их свойства мы пришли к необходимости попытаться исследовать влиян давления на гальваномагнитные свойства самого висмута [3, 4].

Проведенные Е. С. Боровиком исследования гальваномагнитны свойств значительного числа чистых металлов установили ряд экспер ментальных закономерностей в этой области явлений [5].

В излагаемой работе сообщаются результаты по исследованию влияни всестороннего сжатия на зависимость электрического сопротивления от температуры и гальваномагнитные свойства висмута.

Изучение гальваномагнитных явлений проводилось на монокристал лических образцах висмута различной чистоты, имеющих форму либо стерженька ф 2,5—3 мм и длиной 15 мм, либо шарика ф 3 мм, выращен ных по методу Капицы [6]. Основными примесями в образцах висмута являлись Pb, Sn, Te, Se, концентрация которых варьировалась в пределах 0,03 ÷ 0,0005 %. Наиболее чистые образцы получались методом зонной очистки. Сопротивление их изменялось в интервале температур от ком натной до гелиевой в 350 раз, а сопротивление в поле 19000 Ое при $T = 4{,}2^\circ$ K изменялось более, чем в $10^6$ раз.

Давление создавалось методом замораживания воды в бомбе посто янного объема, впервые использованным при низких температурах Б. Г. Лазаревым и Л. С. Кан [7].

На рис. 1 приведена зависимость электрического сопротивления образцов висмута с различным содержанием Te и Sn от величины «эффективного» магнитного поля $H\frac{r_{0,0^\circ C}}{r_{0,T}}$ для температур 77 и 4,2° K. На рис. 2 и 3 приведены кривые зависимости электрического сопротивления Bi с содержанием 0,02 % Pb от напряженности магнитного поля при температурах 20,4 и 4,2° K. Зависимости отношения электрического поля Холла $E_y$ к полю тока $E_x$ от напряженности магнитного поля для этих же образцов Bi представлены на рис. 4 и 5. Как видно из приведенных кривых, наличие примесей Te и Pb в концентрации порядка 0,02 % и выше приводит к резкому отклонению от квадратичного закона изменения сопротивления в магнитном поле, характерного для чистого висмута, даже при относительно слабых магнитных полях. По мере уменьшения концентрации примесей квадратичный характер зависимости $r$ от $H$ сохраняется до значительно бо́льших значений магнитного поля. Еще более чувствительными к наличию примесей оказываются зависимости $E_y/E_x$ от $H$, так как даже при концентрациях примесей, меньших, чем 0,0005 %, зависимость $E_y/E_x$ от $H$ резко отличается от аналогичной зависимости для чистого Bi. Влияние примеси Se на гальваномагнитные свойства Bi аналогично влиянию примеси Te.

Всестороннее сжатие вызывает сильное изменение гальваномагнитных свойств у образцов Bi. Сильное влияние давления сохраняется при концентрациях примесей Pb и Sn до 0,03 %, тогда как при содержании Te

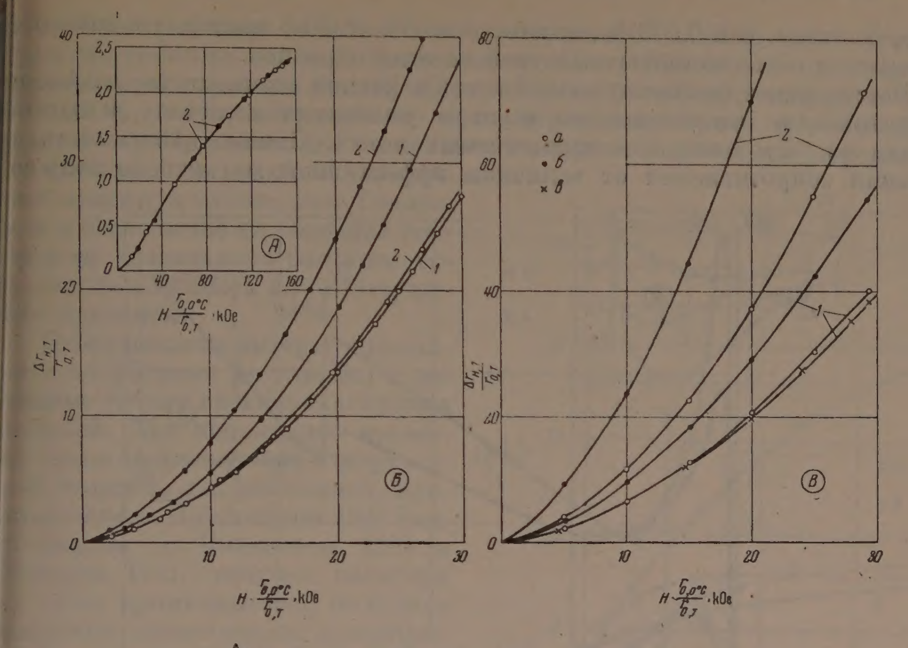


Рис. 1. Зависимости $\frac{\Delta r_{H,T}}{r_{0,T}}$ от $H \cdot \frac{r_{0, 0°C}}{r_{0,T}}$, усредненные по направлениям максимального и минимального изменений сопротивления в магнитном поле, для образцов Bi с содержанием: *А* — 0,032% Te (ось образца приблизительно ⊥ главной оси), *Б* — 0,0005% Te (ось образца приблизительно ∥ главной оси), *В* — 0,005% Sn (ось образца приблизительно ∥ главной оси); *1* — при 77° K; *2* — при 4,2° K; *а* — без давления, *б* — давление $p = 1750$ кг см$^{-2}$, *в* — давление снято

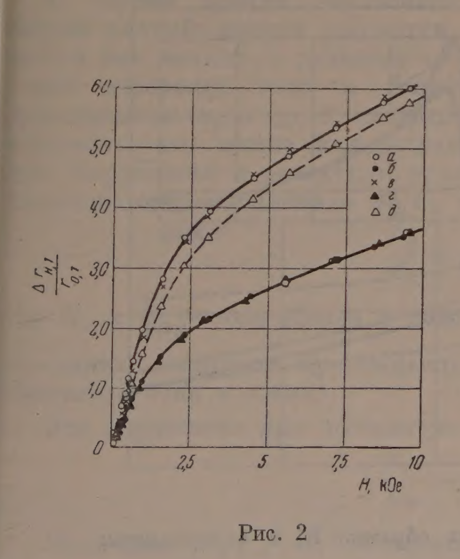


Рис. 2

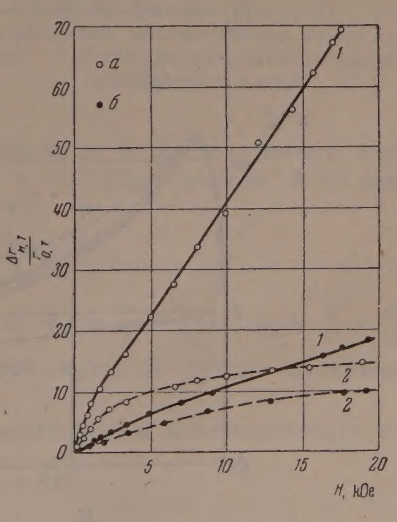


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\frac{\Delta r_{H,T}}{r_{0,T}}$ от $H$ для образца Bi с 0,02% Pb при $T = 20,4°$ K; *а* — без давления, *б* — давление $p = 1750$ кг см$^{-2}$, *в* — давление снято, *г* — давление $P = 1750$ кг см$^{-2}$ приложено повторно, *д* — повторное давление снято

Рис. 3. Зависимость $\frac{\Delta r_{H,T}}{r_{0,T}}$ от $H$ для образца Bi с 0,02% Pb при $T = 4,2°$ K; *а* — без давления, *б* — давление $p = 1750$ кг см$^{-2}$; *1* — для направления максимального изменения *r* в поле, *2* — для направления минимального изменения *r* в поле

и Se, большем, чем 0,005 %, всестороннее сжатие не приводит к заметно[му] изменению гальваномагнитных свойств этих образцов.

Всестороннее сжатие приводит к менее резкой зависимости изменени[я] сопротивления от магнитного поля и уменьшает величину констант[ы] Холла во всем интервале применяемых полей. Однако зависимость и[з]менения сопротивления от величины эффективного магнитного поля во[з]

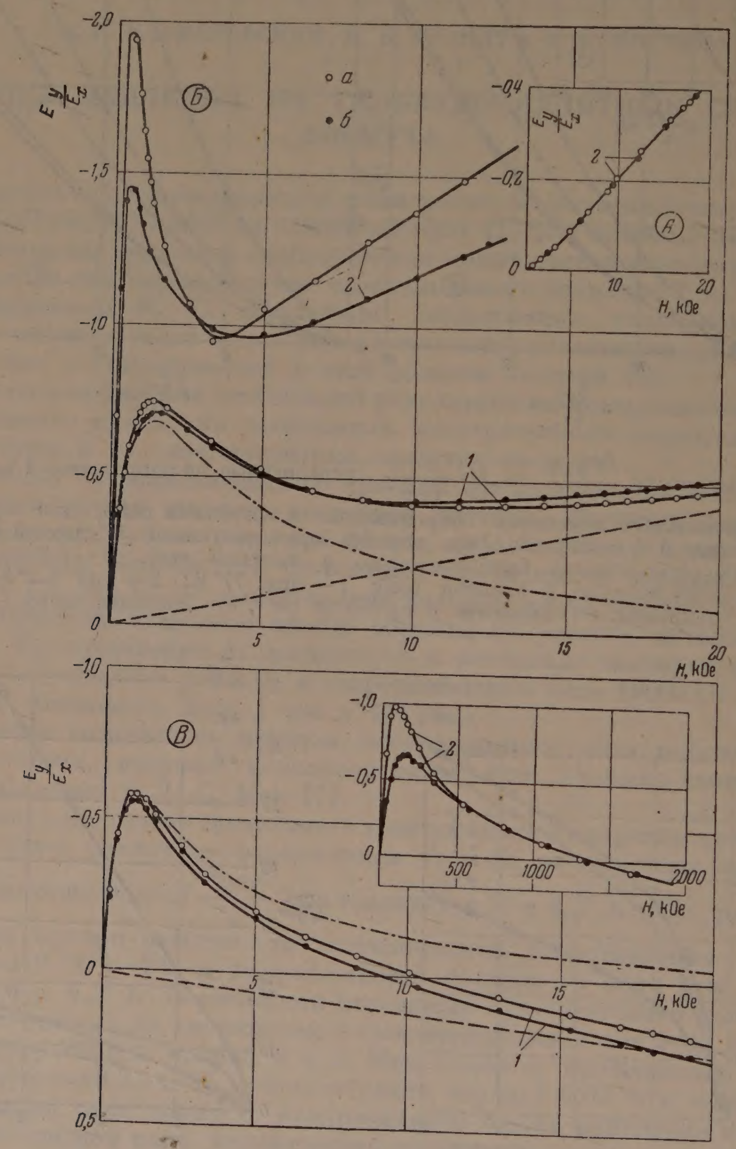



Рис. 4. Зависимости $\frac{E_y}{E_x}$ от $H$ для образцов Bi с содержанием: *А* — 0,032% Te, *Б* — 0,0005% Te, *В* — 0,005% Sn; *1* — 77° K, *2* — 4,2° K; *а* — без давления; *б* — давление $P = 1750$ кг см$^{-2}$

растет при всестороннем сжатии. На достаточно чистых образцах наблюдалось обратимое уменьшение анизотропии изменения сопротивления в магнитном поле, достигающее 10% при давлении 1750 кг см$^{-2}$. За величину анизотропии принималось отношение максимального и минимального изменения сопротивления в магнитном поле.

При исследовании зависимости электрического сопротивления вис-

ута с содержанием 0,02 % Pb и с содержанием 0,015 % Sn от температуры обнаружено, что всестороннее сжатие до 1750 кг см$^{-2}$ вызывает появление максимума на кривой $r(T)$ в области температур, лежащих около 0—40° К, и при направлении тока, перпендикулярном к главной оси рис. 6—7). При уменьшении количества примесей максимум вырождается небольшой перегиб. Аналогичный максимум наблюдался Томпсоном и Вилсом [8] на образцах висмута со значительно бо́льшим содержанием примеси и при отсутствии давления.

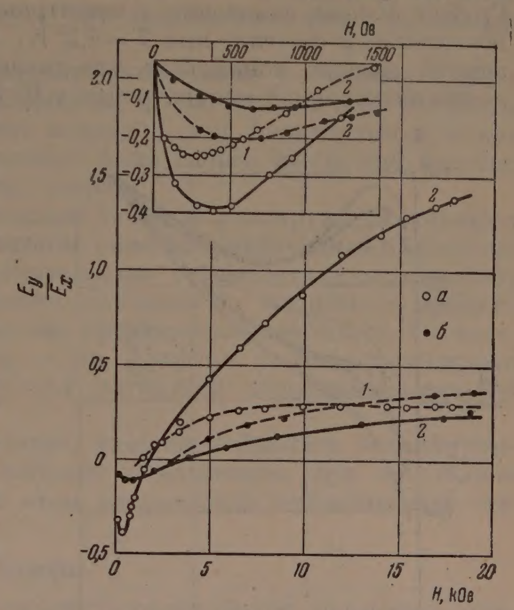



Рис. 5. Зависимость $\frac{E_y}{E_x}$ от $H$ для образца Bi с 0,02 % Pb при $T = 4{,}2°$ K; *1* — для направления максимального изменения $r$ в поле, *2* — для направления минимального изменения $r$ в поле

Представляло интерес сопоставить полученные результаты с выводами теории гальваномагнитных явлений. Мы попытались провести такое сопоставление с двухзонной теорией, разработанной Блохинцевым и Нордгеймом [9], Зондгеймером и Вильсоном [10] и Колером [11], которая, несмотря на свою примитивность, получила неплохое качественное подтверждение в работах Е. С. Боровика [5], а также с появившейся в последнее время существенно более строгой теорией гальваномагнитных явлений И. М. Лифшица, М. Я. Азбеля и М. И. Каганова [12].

С точки зрения двухзонной теории чистый висмут рассматривается как металл с равными числами носителей тока в зонах проводимости ($n_1 = n_2$). Если предположить, что малые концентрации примеси (0,005%) вносят небольшие нарушения в равенство $n_1 = n_2$, т. е. если, считая $\Delta n/n$ малым, разложить выражение для $E_y/E_x$ по $\Delta n/n$, то

$$\frac{E_y}{E_x} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{1 + \varphi_1\varphi_2} + \frac{\Delta n}{2n}\varphi_{\text{ср}},$$

где $E_y$ и $E_x$ — поле Холла и поле тока, $\varphi_1 = \frac{e}{c}\cdot\frac{\tau_1}{m_1}H$, $\varphi_2 = \frac{e}{c}\cdot\frac{\tau_2}{m_2}H$, $e$ — заряд электрона, $c$ — скорость света, $\tau_1/m_1$ и $\tau_2/m_2$ — подвижности носителей тока в зонах.

Это выражение для достаточно больших полей можно записать в виде

$$\frac{E_y}{E_x} = a\frac{1}{H} + bH.$$

Величина $E_y/E_x \cdot H$, построенная как функция $H^2$, дает прямую с угловым коэффициентом $b$, определив который, можно из зависимости $E_y/E_x$ от $H$ выделить линейный член. На рис. 4 приведены графики, построенные указанным способом (пунктирные кривые). После вычитания $bH$ из $E_y/E_x$ получается кривая, характерная для металла с $n_1 = n_2$.

Таким образом можно считать, что прибавление небольшого количества Sn, Pb, Te и Se к висмуту приводит к появлению в зависимости $E_y/E_x$ от $H$ линейного члена, угловой коэффициент которого имеет положительный знак для Te и Se и отрицательный для Pb и Sn. Так как эффект Холла для чистого Bi при низких температурах имеет знак, соответствующий элек-

тронной проводимости, то можно полагать, что введение небольшо количества примесей Pb, Sn и Te, Se увеличивает соответственно дырочну или электронную составляющую проводимости висмута. Знак и величин углового коэффициента линейного члена может, по-видимому, служит способом определения количества и характера малых примесей в висмут Грубая оценка изменения концентрации носителей тока в висмуте пр всестороннем сжатии при $T = 4{,}2^{\circ}$ K, проведенная на основании двух зонной модели, показывает, что давление 1750 кг см$^{-2}$ вызывает умен шение электронной концентрации у Bi на 15—18%. Аналогичное (но раз

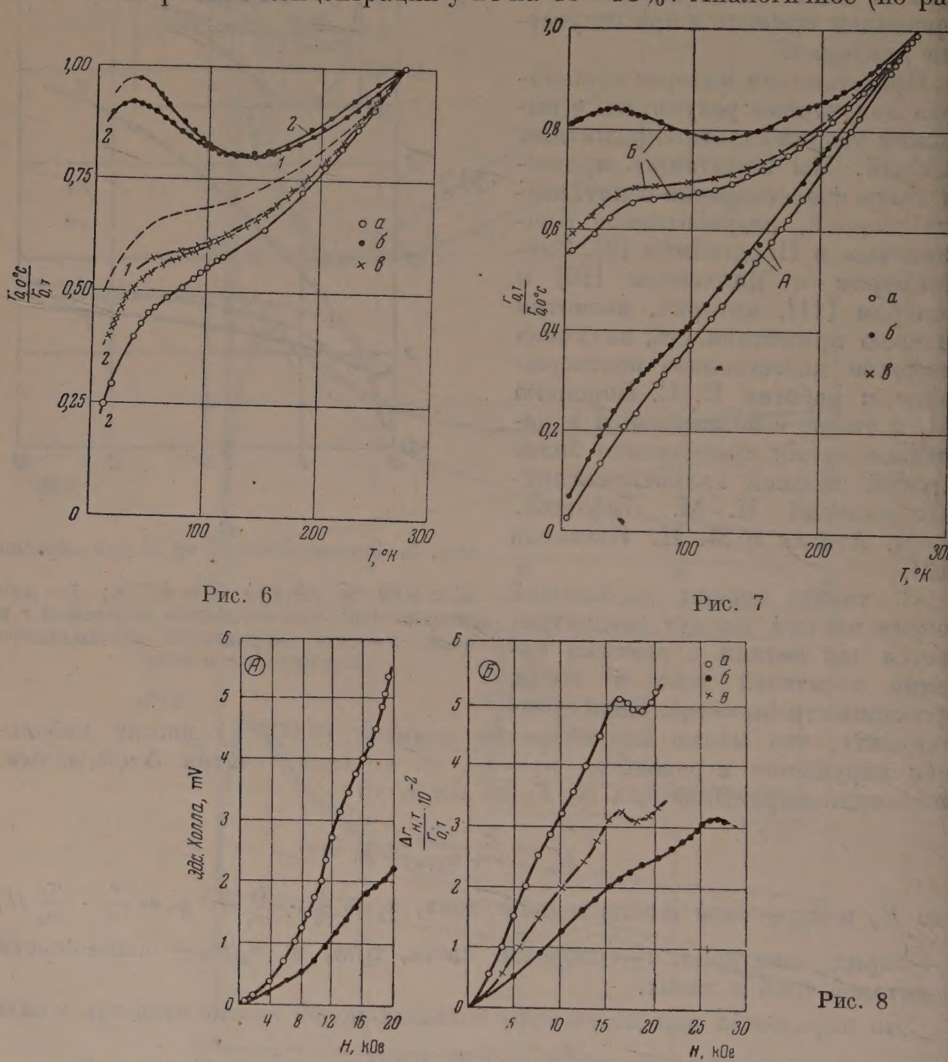



Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления двух образцов Bi с примесью приблизительно 0,02% Pb от температуры (у обоих образцов ось 2-го порядка перпендикулярна к направлению тока): *1* — образец № 1, *2* — образец № 2; *а* — без давления, *б* — $P = 1750$ кг см$^{-2}$, *в* — давление снято

Рис. 7. Зависимость электрического сопротивления образцов Bi с содержанием: *А* — 0,005 % Sn, *Б* — 0,015% Sn; *а* — без давления, *б* — давление $P = 1750$ кг см$^{-2}$, *в* — давление снято

Рис. 8. *А* — зависимость э.д.с Холла от напряженности магнитного поля для образца Bi с 0,002% Pb при $T = 4{,}2^{\circ}$ K, *Б* — зависимость $\frac{\Delta r_{H,\,T}}{r_{0,\,T}}$ от напряженности магнитного поля для образца Bi с 0,0005% Te при $T = 4{,}2^{\circ}$ K; *а* — без давления, *б* — давление $P = 1750$ кг см$^{-2}$; *в* — давление снято

в 3—4 большее) уменьшение электронной концентрации происходит при охлаждении с 77 до 4,2° К. Можно предполагать, что в обоих случаях такие изменения происходят вследствие изменения параметров решетки. Если уменьшение электронной концентрации у висмута под давлением действительно имеет место, то оно может объяснить невозможность появления сверхпроводимости у висмута при сжатии ниже точки полиморфного превращения [1, 2].

Мы сделали также попытку сравнить полученные результаты с некоторыми выводами теории И. М. Лифшица, М. Я. Азбеля и М. И. Каганова [1, 2]. Проведенная обработка показала, что достигнутые в наших экспериментах эффективные магнитные поля скорее всего еще недостаточно велики для применения этой теории.

У образцов чистого Bi мы наблюдали также осциллирующий характер изменения $r$ и э.д.с Холла в магнитном поле, сохраняющийся при всестороннем сжатии (рис. 8). Это обстоятельство указывает на возможность исследования влияния всестороннего давления на квантовые эффекты в металлах. Проведенные одним из нас предварительные опыты по влиянию давления на эффект Де Гааза — ван Альфена у Bi подтверждают сохранение осциллирующего характера магнитной восприимчивости при всестороннем сжатии.

Нам представляется, что, вероятно, удастся наблюдать осциллирующий характер изменения сопротивления с давлением при постоянном магнитном поле. Проведенные в этом направлении эксперименты являются пока предварительными.

## Выводы

Резюмируя, следует отметить, что всестороннее сжатие оказывает сильное влияние на гальваномагнитные свойства висмута. Малые примеси Te (выше 0,005 %) полностью снимают эффект давления, тогда как у Bi с примесями Pb и Sn в значительно бо́льших концентрациях (0,02 %) сильное влияние давления сохраняется. Коэффициент Холла и отношение $E_y/E_x$ меняют знак с полем для висмута с примесью Pb и Sn; отношение $E_y/E_x$ в больших полях меняется с полем линейно, причем величина и знак углового коэффициента зависят от характера и количества примеси. Это обстоятельство может быть использовано для аналитических целей.

На кривой температурной зависимости сопротивления Bi, содержащего Pb и Sn в количестве 0,01—0,02 %, при всестороннем сжатии появляется максимум, полностью исчезающий при снятии давления.

У достаточно чистых образцов Bi наблюдаются осцилляции зависимостей $r$ и $E_y/E_x$ от $H$, сохраняющиеся при всестороннем сжатии.

Нами высказано предположение о возможности наблюдения осцилляций $r$, $E_y$ и магнитной восприимчивости $\chi$ при изменении величины давления в постоянном магнитном поле.

Институт физических проблем им. С. И. Вавилова

### Цитированная литература


1. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., Костина Т. И., Изв АН СССР, Серия физич., **16**, 233 (1952).
2. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., ЖЭТФ, **28**, 379 (1955).
3. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., ЖЭТФ, **28**, 379 (1955).
4. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., Костина Т. И., ДАН СССР, **105**, 46 (1955).
5. Боровик Е. С., Изв. АН СССР, Серия физич., **19**, 429 (1955).
6. Капица П. Л., Proc. Roy. Soc., **A 119**, 358 (1928).
7. Лазарев Б. Г., Кан А. С., ЖЭТФ, **14**, 470 (1944).
8. Thompson N., Wills H., Proc. Roy. Soc., **A 155**, 111 (1936).
9. Блохинцев Д., Нордгейм Д., Zs. f. Phys., 84, 168 (1933).
10. Sondheimer E. H., Wilson A. H., Proc. Roy. Soc., **A 190**, 435 (1947).
11. Kohler M., Ann. d. Phys., **6**, 186 (1949).
12. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И., ЖЭТФ, **31**, 1 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Я. Г. ДОРФМАН

# ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

1. Магнитная восприимчивость примесного полупроводника $\chi$ (на 1 моль) может быть представлена в виде суммы восприимчивостей:

$$\chi = \chi_a + \chi_e + \chi_i,$$

где $\chi_a$ — восприимчивость основного вещества, $\chi_e$ — восприимчивость носителей электрического тока, т. е. электронов (или) дырок, а $\chi_i$ — восприимчивость атомов (или ионов) примеси.

Известно, что введение такого рода представления восприимчивости для металлов, а именно:

$$\chi = \chi_j + \chi_e,$$

где $\chi_j$ — восприимчивость ионов металла, позволило в свое время впервые обнаружить парамагнетизм электронов проводимости [1]. Вслед за тем появились многочисленные работы по теории парамагнетизма и диамагнетизма электронов проводимости в металлах и полупроводниках. Хотя эти теории в общих чертах правильно отображают действительные свойства, однако детальная проверка теоретических представлений и, следовательно, их уточнение затруднялись тем, что измерение отдельных составляющих суммарной восприимчивости $\chi$ до последнего времени не удавалось осуществить. Этим объясняется также и тот факт, что до последнего времени магнитные свойства полупроводников оставались почти без внимания.

Попытки определения $\chi_e$ для металлов путем расчета $\chi_j$ и экспериментального измерения суммарной восприимчивости $\chi$ могли принести известную пользу лишь на ранней стадии развития этого вопроса, поскольку точность вычисления $\chi_j$ не превосходит 10% даже в лучших случаях.

Единственным методом определения спиновой парамагнитной восприимчивости носителей тока служит в настоящее время метод, основанный на измерении абсолютной величины парамагнитного резонансного поглощения в зависимости от внешнего магнитного поля, примененный впервые Хётчисоном и Пастором [2] на растворах Na в аммиаке и Шумахером и Слихтером [3] на металлах Li и Na. Этот метод дал очень интересные результаты, но он весьма сложен в осуществлении.

Буш и Мозер [4] впервые попытались определить восприимчивость $\chi_e$ для полупроводников, взяв в качестве объекта $\alpha$-Sn. Они измерили суммарную восприимчивость $\chi$ в зависимости от температуры, экстраполируя ее значение к абсолютному нулю. Это предельное значение восприимчивости $\chi$ Буш и Мозер принимали за $\chi_a$. Полагая, далее, что $\chi_a$ не зависит от температуры, а $\chi_i \approx 0$, эти авторы приписывали все наблюденное ими изменение $\chi$ с ростом температуры появлению носителей тока, т. е. приравнивали его $\chi_e$.

По несколько иному пути пошли Стивенс, Клиленд, Кроуфорд и Швейндлер [5]. Они измеряли суммарную восприимчивость наиболее чистого германия. Хотя его восприимчивость изменяется с температурой,

они принимали ее при всех температурах за соответствующее $\chi_a$. Затем они измеряли восприимчивость германия с заметным количеством примесей при различных температурах. Из этих значений суммарной восприимчивости они для каждой температуры вычитали соответствующее предполагаемое $\chi_a$.

Далее они теоретически оценивали значение $\chi_i$ и в конце концов получили некоторую остаточную восприимчивость, которую они приписали носителям тока, т. е. приняли ее за $\chi_e$. Для того чтобы проверить справедливость всех этих предположений, эти авторы теоретически вычислили восприимчивость $\chi_e$. При этом расчете они учитывали своеобразие формы энергетических полос в кристаллах Ge и значения эффективных масс, найденные из диамагнитного резонанса, и даже внесли поправки на спинорбитальное взаимодействие.

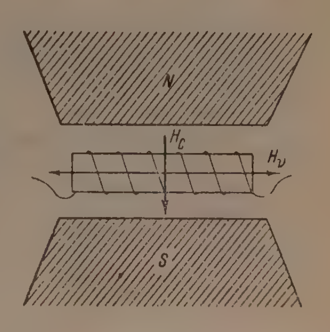


Рис. 1

Однако эти авторы оставили без должного внимания наиболее существенный факт: измеренная ими диамагнитная восприимчивость наиболее чистого образца Ge, принятая ими за $\chi_a$, имела очень странный температурный ход: она довольно резко убывала с температурой. Чем вызван этот температурный ход восприимчивости, авторы определить не смогли. Подвергнув исследованию наиболее чистый кремний, они и в нем обнаружили то же непонятное явление. Приняв найденную ими восприимчивость наиболее чистого Ge за $\chi_a$, они молчаливо допустили, что и при наличии значительных примесей эта предполагаемая восприимчивость $\chi_a$ меняется с температурой точно так же, как в чистом германии. Они указывают, что восприимчивость $\chi_a$ и у $\alpha$-Sn должна, по-видимому, изменяться с температурой, и считают поэтому предположение Буша и Мозера о неизменности $\chi_a$ неправильным. Таким образом, допущения американских авторов не совместимы с результатами Буша и Мозера.

Из всех этих обстоятельств с достаточной ясностью вытекает, на мой взгляд, крайняя сомнительность значения $\chi_e$ как в работе Буша и Мозера, так и в работе упомянутых американских авторов. Столь же сомнительны поэтому данные и о восприимчивости атомов и ионов примеси, которая и у Буша и Мозера, и в американской работе фактически приравнивается нулю. Следовательно, или найденные этими авторами значения $\chi_e$ не могут, по нашему мнению, считаться достаточно надежными, чтобы можно было с их помощью уточнять теорию, вводя разнообразные тонкие поправки, как это делают Стивенс, Клиленд и др. В силу грубости допущений эти поправки представляются неоправданными. Поэтому нам казалось полезным рассмотреть различные другие принципиальные возможности экспериментального определения отдельных составляющих магнитной восприимчивости полупроводника с одним сортом носителей тока.

В своем докладе я ограничиваюсь рассмотрением лишь принципиальной стороны вопроса, не вдаваясь в подробности экспериментального осуществления измерений.

2. Рассмотрим прежде всего некоторые пути измерения магнитной восприимчивости носителей тока $\chi_e$. Пусть в постоянном сильном магнитном поле $H_c$ расположен стерженек из полупроводника (рис. 1). Если на стерженек одновременно действует достаточно сильное переменное магнитное поле $H_\nu$, направленное перпендикулярно к $H_c$, то, как известно, при частоте переменного поля $\nu_0 = g\frac{eH_e}{4\pi mch}$ должен наблюдаться спиновый парамагнитный резонанс носителей тока. При этом спины прецессируют в плоскости, перпендикулярной направлению $H_c$.

Тогда проекция спинов на направление $H_c$ равна нулю и, следовательно,

парамагнитная спиновая составляющая восприимчивости носителей тока должна быть исключена, т. е. $\chi_{e\,\text{пара}} = 0$.

Если подвергнуть действию переменного поля только половину стерженька (рис. 2), то на его концах должна, очевидно, возникнуть разность потенциалов:

$$V_1 = \frac{\chi_{e\,\text{пара}}}{2ne}\left[H_{2c}^2 - H_{1c}^2\right], \tag{1}$$

где $n$ — число носителей тока на 1 моль вещества.

Имея в виду, что $n = \frac{A}{\delta} n_0$, где $n_0$ — число носителей тока в 1 см³,

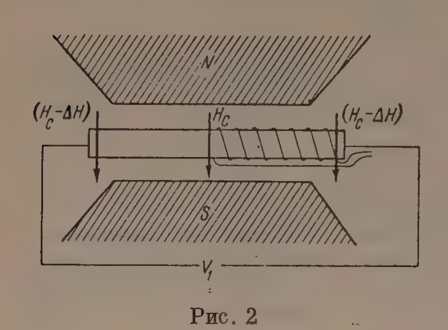



Рис. 2

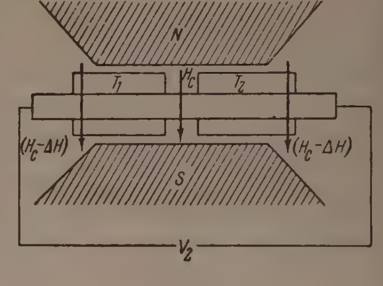



Рис. 3

$A$ — атомный вес, а $\delta$ — плотность вещества и что $\frac{1}{n_0 e} = R$ — коэффициент Холла, получаем

$$V_1 = \frac{\delta}{A} R \chi_{e\,\text{пара}} H_c \Delta H, \tag{2}$$

где $H_{1c} = H_{2c} - \Delta H = H_c - \Delta H$.

Для того чтобы исключение $\chi_{e\,\text{пара}}$ произошло по половине стерженька, градиент поля $\frac{dH}{dx}$ должен быть взят небольшим, в соответствии с шириной резонансного пика.

Если тот же стерженек поместить только в постоянное магнитное поле $H_c$, создав вдоль него градиент температуры (рис. 3), то на концах должна возникнуть разность потенциалов:

$$V_2 = \frac{1}{e}\left[\frac{\chi_{e_{T_1}}}{n_{T_1}} - \frac{\chi_{e_{T_2}}}{n_{T_1}}\right] H_c \Delta H, \tag{3}$$

где $\chi_{e_{T_1}}$ и $\chi_{e_{T_2}}$ — магнитные восприимчивости носителей тока $\chi_e$ соответственно при температурах $T_1$ и $T_2$. Если $\chi_e = \frac{n_T c}{T}$, то, очевидно,

$$V_2 = \frac{1}{e} C \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) H_c \Delta H. \tag{4}$$

Следует, однако, заметить, что в однородном магнитном поле, т. е. при отсутствии градиента поля, но при наличии градиента температур (рис. 4), в полупроводнике должен наблюдаться продольный эффект Нернста — Эттингсгаузена, выражающийся в разности потенциалов

$$V' \approx H_c^2.$$

Наблюдаемая в описываемом на рис. 3 случае разность потенциалов представляет собой сумму: $V_{\text{I}} = V_2 + V'$, т. е.

$$V_{\text{I}} = \frac{1}{e} C \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] H_c \Delta H + V'. \tag{5}$$

Для того чтобы определить интересующую нас $V_2$, необходимо самостоятельно, на том же образце, предварительно измерить $V'$ в условиях, характеризуемых рис. 4.

Если теперь на весь стерженек в положении, приведенном на рис. 3, наложить достаточно сильное переменное поле $H_\nu$, перпендикулярное направлению $H_c$ (рис. 5), то при парамагнитном резонансе $\chi_{e\,\text{пара}}$ исключится по всей длине стержня и наблюдаемая разность потенциалов окажется равной

$$V_{II} = \frac{1}{e} C_{\text{диа}} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] H_c \Delta H + V', \quad (6)$$

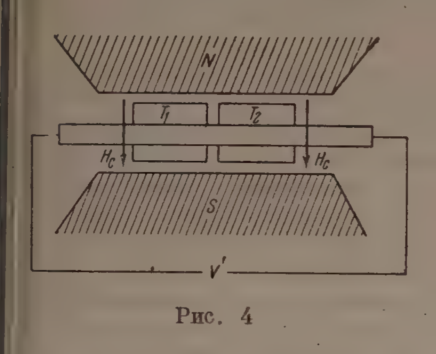


Рис. 4

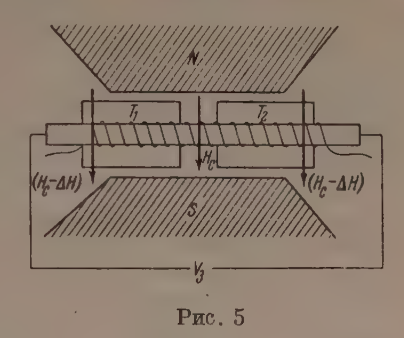


Рис. 5

если диамагнитная составляющая восприимчивости носителей тока

$$\chi_{e\,\text{диа}} = \frac{n_T C_{\text{диа}}}{T}.$$

Таким образом описанные здесь эффекты могли бы служить источником сведений как о $\chi_e$ в целом, так и о $\chi_{e\,\text{пара}}$ и $\chi_{e\,\text{диа}}$.

Следует отметить, что все эти эффекты при разумных значениях поля $H_c$ и его градиента должны быть, по-видимому, порядка $10^{-8}$—$10^{-9}$ $V$, однако нельзя забывать, что они могут быть значительно увеличены, во-первых, путем последовательного включения «батареи» стерженьков, а во-вторых, путем модуляции либо поля $H_c$, либо $H_\nu$ и дальнейшего усиления сигнала.

3. Недавно французским физикам Жуссó-Дюбьен, Леманcó и Пакó [6] удалось впервые создать установку, позволяющую непосредственно измерять магнитную восприимчивость слабомагнитных тел порядка $10^{-6}$ CGS с точностью до 1% на высокой частоте (порядка $5 \cdot 10^6$ Hz). Это обстоятельство открывает принципиально новые возможности для измерения парамагнитной восприимчивости носителей тока в полупроводниках. Метод французских авторов позволяет фактически измерять высокочастотную восприимчивость $\chi'$. В исследованных ими диамагнитных диэлектриках, как и следовало ожидать, $\chi'$ не отличалась от статической восприимчивости $\chi$. Однако это обстоятельство не всегда должно иметь место, в особенности при работе на более высоких частотах.

Если поместить катушку с исследуемым полупроводниковым образцом в постоянное магнитное поле $H_c \perp H_\nu$, то при соответствующем значении $H_c$ мы должны наблюдать парамагнитный резонанс носителей тока в образце. При $H_c \gg H_\nu$ можно полагать, что к носителям тока в полупроводнике применима теория парамагнитного резонанса Я. И. Френкеля [7], согласно которой высокочастотная парамагнитная восприимчивость $\chi'_{e\,\text{пара}}$ в направлении, перпендикулярном $H_c$, равна

$$\chi'_{e\,\text{пара}} \approx \chi_{e\,\text{пара}} \frac{\nu_0^2 (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2) + 4\nu\nu'}, \quad (7)$$

где $\nu_0$ — резонансная частота, а $\nu' = \frac{1}{\tau}$ — обратное значение времени рела-
ксации $\tau$. Согласно этому выражению, $\chi'_{e\,\text{пара}}$ проходит через нуль при $\nu = \nu_0$. Следовательно, измеряя восприимчивость образца при варьировании $H_c$ (или $\nu$), мы должны отметить тот момент, когда фактически пара-магнетизм носителей тока будет исключен. Сравнив измеренную в этот момент восприимчивость с восприимчивостью, измеренной при $H_c = 0$, мы получим $\chi_{e\,\text{пара}}$.

В принципе можно было бы также ожидать, что в условиях $H_\nu \| H_c$ (при соответствующем значении $H_c$) мы должны наблюдать диамагнитный резонанс носителей тока.

По-видимому, к данному случаю может быть также приближенно применена теория Я. И. Френкеля, поскольку для этой теории в принципе безразлично, вызвана ли намагниченность ориентацией спинов или же изменением орбитального движения носителей тока, если только затухание вызвано столкновением с решеткой, что имеет место в обоих случаях.

При таких условиях можно ожидать прохождения через нуль $\chi'_{e\,\text{диа}}$ в момент появления диамагнитного резонанса. Следовательно, этот метод мог бы позволить измерять также $\chi_{e\,\text{диа}}$ носителей тока в полупроводниках. Следует, однако, подчеркнуть, что для этой цели необходимо производить измерения высокочастотной восприимчивости слабомагнитных тел в микроволновом диапазоне и при весьма низких температурах.

4. Большой интерес для теории полупроводников представило бы измерение магнитной восприимчивости атомов примеси $\chi_i$.

По-видимому, это возможно лишь в том случае, когда атом или ион примеси обладает магнитным моментом, т. е. когда восприимчивость этих атомов парамагнитна.

Как показали измерения спинового резонанса примесных атомов, произведенные Флетчером и др. [8], обычно наблюдается несколько резонансных пиков благодаря взаимодействию электронной оболочки атома со спином его ядра. Поскольку для каждого из этих пиков справедливы соображения о зависимости $\chi'$ от $H_c$ (или $\nu$), то, очевидно, описанный выше метод определения магнитной восприимчивости носителей тока путем измерения высокочастотной восприимчивости $\chi'$ может быть применен и к атомам примеси. Наличие нескольких пиков в спиновом резонансе примесных атомов позволило бы, с одной стороны, отделять эффект этих атомов от эффекта носителей тока, а с другой — отождествлять его с типом примесного атома.

5. Таким образом можно видеть, что в настоящее время имеется несколько принципиальных путей для непосредственного измерения отдельных составляющих магнитной восприимчивости полупроводников. Дальнейший анализ этого вопроса позволит, видимо, отобрать наиболее надежные и эффективные из них.

Ленинградский гидрометеорологический институт

### Цитированная литература

1. Дорфман Я. Г., Zs. f. Phys., 17, 98 (1923).
2. Hutchison C., Pastor R., Rev. Mod. Phys., 25, 285 (1953).
3. Schumacher R., Slichter C., Phys. Rev., 101, 58 (1956).
4. Busch G., Mooser E., Helv. Phys. Acta, 26, 611 (1953).
5. Stevens D., Cleland J., Crawford J., Schweindler H., Phys. Rev., 100, 1084 (1955).
6. Joussot-Dubien J., Lemanceau B., Pacault A., J. Chim. Phys., 53, 198 (1956).
8. Френкель Я. И., ЖЭТФ, 15, 409 (1945).
7. Fletcher R., Yager W., Pearson G., Holden A., Read W., Merritt F., Phys. Rev., 94, 1392 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. К. КИКОИН и Ю. А. БЫКОВСКИЙ

## О ПОПЕРЕЧНОМ ФОТОМАГНИТНОМ ЭФФЕКТЕ в $n$- и $p$-ГЕРМАНИИ

В настоящей работе исследовался так называемый поперечный фото-агнитный эффект в монокристаллах германия. Этот эффект, возникающий полупроводниках при освещении их в магнитном поле, пропорционален вадрату поля и зависит от угла между нормалью к плоскости образца направлением магнитного поля.

Получены данные зависимости поперечной фотомагнитной э. д. с. магнитного поля и от температуры.

Показано, что для $p$-германия при достаточно больших полях попереч-ая фотомагнитная э. д. с. меняет знак.

Значение поля, при котором происходит изменение знака, зависит т интенсивности освещения и от температуры.

При низких температурах изменение знака эффекта происходит при еньших полях.

---

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ

## К ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В НЕИДЕАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ *

В рамках обменной модели нами рассмотрен ферромагнетик, решетка оторого содержит микродефекты структуры. Роль последних могут иг-ать пустые узлы, ионы, статически смещенные из положений равновесия, томы примеси и т. д. При определенных условиях наличие структурных дефектов приводит к образованию спиновых локальных уровней; соот-ветствующие дефекты играют роль «центров размагничивания», уменьшая значение самопроизвольной намагниченности. В докладе изложены ре-зультаты, к которым приводит применение этих представлений в теории ферритов, твердых растворов неферромагнитных веществ в ферромаг-нитных, ферромагнетиков малых размеров.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

---

* Подробная статья опубликована в ФММ, 2, 215 (1956).

А. БОЗЕ

# ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ ЭЛЕМЕНТО ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

## 1. Введение

Парамагнитные свойства солей различных ионов элементов групп железа нашли весьма хорошее истолкование в теории внутрикристалли ческих полей, разработанной Ван Флеком [1] и другими исследовате лями; эта теория объясняет магнитную анизотропию и ряд термомагнит ных эффектов в кристалле, привлекая в первую очередь представлени о «замораживании» орбитального магнитного момента парамагнитны ионов под действием асимметричных электрических полей заряженны частиц, окружающих ион в кристалле. Благодаря многочисленным экспе риментальным данным по магнитной восприимчивости и анизотропи кристаллов, накопленным в основном трудами Кришнана и его сотруд ников [2—5], удалось сопоставить с опытом ряд более тонких деталей тео рии и глубже осветить вопрос о природе этих электрических полей в крис талле. Открытие в последние годы нового средства исследования маг нитных проблем — метода резонансного поглощения — значительно рас ширило диапазон исследований в этом направлении: этот метод дополни и значительно расширил возможности классических методов измерени восприимчивостей. Хорошо известно, что сведения, черпаемые из други источников, например из изучения оптических спектров поглощения тонкой структуры рентгеновских спектров и т. п., оказывают чрезвычайн большую помощь при расшифровке данных магнитных исследований.

Из числа последних уточнений первоначальной теории внутрикристал лического поля в парамагнитных солях два главных направления разви тия теории основаны: 1) на рассмотрении поляризующего действия поля зарядов, расположенных вне первичной оболочки Яна—Теллера, обра зующей непосредственное окружение парамагнитного иона (Ван Флек [6]), и 2) на учете того обстоятельства, что внутреннее поле в кристалл может не быть чисто электростатического происхождения; это зависи от природы связей между парамагнитным ионом и его ближайшими со седями (Ван Флек [7], Говард [8], Оуэн [9]).

В настоящей работе сообщаются результаты некоторых исследований проведенных в нашей лаборатории за последние пять лет, в основном с целью экспериментальной проверки упомянутых выше уточнений тео рии. Чтобы добиться этой цели, нам пришлось значительно усовершенст вовать методику измерений магнитной восприимчивости и анизотропии монокристаллов парамагнитных солей, разработанную ранее в нашей лаборатории Кришнаном и его сотрудниками (Кришнан и др. [2—5], Бозе [10, 11]); подробности, касающиеся этой методики, время от времени освещались в печати (Датта [12, 13], Дутта Рой [14, 15]), ввиду чего мы не будем обсуждать ее здесь. Ограничимся лишь указанием на то, что благодаря разработке этой новой методики воспроизводимость и точность измерения как восприимчивости, так и анизотропии были повышены на один порядок по сравнению с прежними методами.

## 2. Методика измерений и обработка результатов

Наши измерения охватывают большое число монокристаллов сильно дратированных солей $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$, изоморфных или близких по строению жду собой, для которых разработана более или менее законченная теоия, а экспериментальные данные отличаются достаточной простотой. пя этих солей были замерены с точностью до 0,1 % константы анизотроии монокристаллов в интервале от 90° K и до температур, значительно евышающих 300° K (вплоть до точки перехода в поликристаллическое стояние). Использованный нами метод измерения представлял собой доизменение хорошо известного метода Кришнана и сотрудников и лючал в себя определение «максимального механического момента», пытываемого кристаллом, подвешенным на тонкой кварцевой нити однородном магнитном поле. Наиболее серьезный источник неточности ложен, на наш взгляд, в способе приготовления образцов. Результаты змерений с различными образцами кристаллов могут отличаться один другого на 2 ÷ 5 %, если не принять надлежащих мер предосторожости. Систематически проводя тщательный контроль за химической чиотой, стехиометрическим составом, отсутствием окклюзии, искажений ешетки, двойникования и т. п., нам удалось снизить разброс эксперинтальных точек менее чем до 0,1 %.

За исключением простых солей $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$, криталлизующихся в тетрагональной системе, для которых все главные магитные оси однозначно определяются самой симметрией кристалла, стальные изученные нами соли относятся к триклинной (например, $uSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$) или моноклинной (например, Тэттоновы оли $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$) системам. В солях двух последних систем направляющие глы главных магнитных осей кристалла в том случае, если они не заиксированы однозначным образом в кристалле, оказываются, в общем, ависящими от температуры и изменение их с температурой иногда быает значительным. При рассмотрении основных свойств анизотропии critalла эти изменения должны быть приняты во внимание. Далее, хорошо звестно, что все эти кристаллы в каждой элементарной ячейке имеют боее одной эквивалентной группы парамагнитных ионов, которые распоожены под углом друг к другу соответственно элементам симметрии лементарной ячейки. Следовательно, главные константы магнитной анизотропии или главные значения восприимчивостей кристалла, оказыаются, вообще говоря, меньше тех, которые отвечают самому парамагнитому иону. Если по данным рентгеноструктурного анализа или, как это делается в последнее время, по результатам исследования парамагнитого резонанса определить углы наклона кристаллографических осей относительно магнитных осей ионов, то представляется возможным расчитать константы ионной анизотропии или восприимчивости по эксперимeнтальным данным, полученным для данного кристалла, используя ледующее соотношение:

$$\chi_i = \sum K_j \alpha_{ji}, \qquad (1)$$

где $i$ и $j = 1$, 2 или 3; $K$ — главные значения восприимчивостей иона вдоль осей, направляющие косинусы которых равны $\alpha$; а $\chi$ — значения восприимчивости решетки, рассчитанные на одну грамм-молекулу. К сожалению, однако, подобного рода данные относительно взаимной ориентации осей ионов и решетки очень скудны и потому недостаточно пригодны для целей данного рассмотрения, где мы имеем дело с большим числом морфологически сходных солей с незначительными различиями в структуре. Тем не менее, с известной, неизбежной при данных обстоятельствах степенью приближения, с какой может быть определена структура ионной оболочки по ограниченным и приближенным данным рентгеноструктур-

ного анализа и парамагнитного резонанса, мы имеем возможность рассчитать ионную анизотропию, равно как и углы наклона ионов, исходя лишь из одних магнитных данных, замеренных на кристалле.

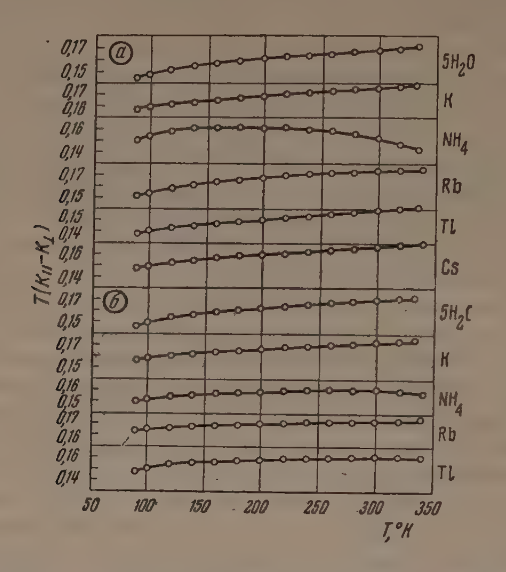



Рис. 1. Кривые зависимости $\Delta K \cdot T$ от $T$ для различных солей $Cu^{2+}$ в интервале температур $90 \div 350°$ K: *а* — сульфаты, *б* — селенаты. Ординаты кривых для различных солей соответствующим образом сдвинуты вдоль оси ординат во избежание наложения кривых одной на другую

Например, если принять, что парамагнитные ионы обладают одноосной симметрией, так что $K_1 = K_\parallel$ вдоль оси симметрии и $K_2 = K_3 = K_\perp$ в плоскости, перпендикулярной к этой оси, причем $K_\parallel > K_\perp$, а угол между направлениями $K_\perp$ двух эквивалентных ионов в элементарной ячейке равен $2\varphi$, то в таком случае мы будем иметь

$$\left.\begin{aligned} K_\parallel - K_\perp &= 2(\chi_1 - \chi_2) - (\chi_1 - \chi_3) \\ \cos\varphi &= \frac{\chi_1 - \chi_3}{K_\parallel - K_\perp}. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Этот именно случай реализуется во всех изученных нами солях $Cu^{2+}$, как о том свидетельствуют немногочисленные данные рентгеноструктурного анализа и парамагнитного резонанса, а также сходство в свойствах магнитной анизотропии, отмеченное нами для всех этих солей.

Для солей $Ni^{2+}$ результаты исследования парамагнитного резонанса, напротив, не позволяют вывести однозначного заключения относительно того, какие две константы из трех—$K_1$, $K_2$ и $K_3$ — приблизительно равны между собой, и установить правильный знак неравенства между $K_\parallel$ и $K_\perp$, потому что метод не обладает достаточной чувствительностью, чтобы позволить выявить анизотропию фактора расщепления $g$, если она составляет менее, чем примерно 3%, как это имеет место для этих солей $Ni^{2+}$. Тем не менее, комбинируя полученные нами значения констант анизотропии с точными рентгеноструктурными данными для одной из солей, а именно: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, и с резонансными данными для углов между маг-

нитными осями ионов и решетки, имеющихся для некоторых тэттоновых солей, мы можем с достаточным основанием утверждать, что во всех этих случаях мы имеем либо $K_1 \approx K_3$, либо $K_1 \approx K_2 = K_\perp$, причем $K_2$ (или $K_3$) соответствует $K_\parallel$ и, кроме того, $K_\perp > K_\parallel$, так как магнитные свойства у всех солей весьма сходны. В таком случае мы имеем

$$\left.\begin{aligned} K_\perp - K_\parallel &= (\chi_1 - \chi_2) + (\chi_1 - \chi_3) \\ \cos 2\varphi &= \frac{(\chi_1 - \chi_2) - (\chi_1 - \chi_3)}{K_\perp - K_\parallel}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Исходя из этих предположений, мы рассчитали константы ионной анизотропии для ионов $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ в составе разных солей при различных температурах по данным измерений анизотропии на монокристаллах. Хотя резонансные данные указывают в некоторых случаях на заметные отклонения от приведенного выше тетрагонального приближения, в настоящее время не представляется возможным обсуждать орторомбический случай до той поры, пока не будут получены более надежные данные относительно угловых параметров осей. Тем не менее, для поставленной здесь цели сопоставления данных это приближение не имеет большого значения. Полученные результаты представлены в виде кривых зависимости $\Delta K \cdot T$ от $T$, где $\Delta K = |K_\parallel - K_\perp|$, на прилагаемых диаграммах (см. рис. 1 и 3).

### 3. Изменение ориентации главных магнитных осей с температурой

Как указывалось выше, в триклинных и моноклинных кристаллах, в которых положение главных магнитных осей не определяется однозначно самой симметрией кристалла, ориентация последних заметно меняется с температурой. Эти изменения становятся обычно более значительными при переходе к температурам выше комнатной. Например, в триклинном кристалле $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, подвешенном в магнитном поле так, что его $c$-ось располагается по вертикали, установочный угол $\theta_1$, который образуется между плоскостью (001) и направлением поля, в интервале $90 \div 200°$ K изменяется всего лишь от 26°,2 до 26°,4, тогда как при 300° K он возрастает до 27°,2, а при 336° K достигает уже 29°,3, после чего кристалл претерпевает превращение, ориентация осей становится неопределенной и анизотропия обращается в нуль вследствие перехода монокристалла в поликристаллическое состояние. Изменение угла $\theta_2$ (при 90° K $\theta_2 = 8°,7$) между плоскостью $(1\bar{1}\bar{1})$ и полем, когда кристалл подвешен так, что его плоскости (110) и $(1\bar{1}\bar{1})$ занимают вертикальное положение, оказывается значительно меньшим, составляя всего лишь около $+0°,9$ во всем интервале температур против $+3°,1$, найденном для $\theta_1$. Аналогичные изменения углов наблюдаются для пятиводного селената, а именно: $\Delta\theta_1 = -2°,4$ (при 90° K $\theta_1 = 27°,7$) и $\Delta\theta_2 = +1°$ (при 90° K $\theta_2 = 8°,0$).

Стереографический анализ этих солей, выполненный Кришнаном и Мухерджи [4], а также Мухерджи и Тином [16], показал, что каждый из этих кристаллов обладает осью приближенно тетрагональной магнитной симметрии, которая лежит почти в горизонтальной плоскости и устанавливается при втором типе подвески по нормали к полю [2—5]. В таком случае незначительное изменение $\theta_2$ указывает на то, что эта ось не меняет сколько-нибудь значительно свое направление в кристалле с изменением температуры. Однако, поскольку при первом типе подвески плоскость приближенной магнитной симметрии расположена под углом около 45° к горизонтали, а установочный угол $\theta_1$ изменяется в этом случае более

значительно, это означает, что направления двух почти равных магнитных осей в плоскости приближенной симметрии должны изменяться заметным образом, так как проекция их на горизонтальную плоскость должна следовать за изменением угла $\theta_1$; более слабое изменение угла $\theta$ в этом случае обусловлено тем обстоятельством, что тетрагональная ось не лежит точно в горизонтальной плоскости. Отсюда видно также, что угол $\varphi$ между $\chi_1$ и осью $K_\parallel$ (составляющий около 45° при комнатной температуре) может несколько измениться при низких температурах.

В случае двух тетрагональных кристаллов $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$ одна из магнитных осей фиксирована вдоль оси $c$, а две другие оси, расположенные в плоскости (001), равны между собой. Ось $K_\parallel$ при комнатной температуре составляет с осью $\chi_\parallel$ угол около 45°,7, причем измерения, проведенные при различных способах подвески, не обнаруживают изменения ориентации оси, так что ось $K_\parallel$ имеет, по-видимому, фиксированное направление в кристалле при всех температурах.

В случае тэттоновых солей, которые все моноклинны, оси $\chi_1$ и $\chi_2$ (за $\chi_1$ принята бо́льшая, чем $\chi_2$ ось) расположены произвольным образом в плоскости (010), образуя соответственно углы $\Psi$ и $\theta$ с осями $c$ и $a$ кристалла. Ось $\chi_3$, будучи однозначным образом фиксирована вдоль оси $b$, не может изменять направления с температурой. Направления $\chi_1$, так же как $\chi_2$, обнаруживают изменение с температурой, очень незначительное при температурах ниже примерно 140° K, но становящееся более или менее значительным по мере повышения температуры вплоть до соответственных температур превращения, при которых наблюдается та же картина, какая описывалась выше. Изменения угла $\theta$ для большинства кристаллов составляют не более нескольких градусов, за исключением немногих случаев: так, например, для $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $\Delta\theta$ составляет +0°,4 в интервале 90 ÷ 120° K и —20°,4 в интервале 120 ÷ 336° K; в интервале от 90° K до соответственных точек превращения эти изменения угла $\theta$ составляют:

для $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — 8°,3,

для $Ni(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ — 7°,9,

для $Ni(NH_4)_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ —6°,3,

и, наконец,

для $NiCS_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ —5°.

Соответственные изменения угла $\varphi$, т. е. половинного угла между осями $K_\parallel$ в элементарной ячейке, никогда не бывают очень большими, оставаясь в пределах 0°,2 ÷ 3°,0 даже для солей, у которых $\Delta\theta$ аномально велико.

Отсюда ясно, что наблюдаемые изменения в ориентации оси $\chi_2$, т. е. изменения угла $\theta$ обусловлены главным образом одновременным поворотом осей $K_\parallel$, двух соответственных парамагнитных ионов в элементарной ячейке вокруг оси $b$ кристалла, тогда как соответственные небольшие повороты осей $K_\parallel$ в плоскости $\chi_1\chi_3$ — для солей $Cu^{2+}$ и в плоскости $\chi_2\chi_3$ — для солей $Ni^{2+}$, как это явствует из малых изменений угла $\varphi$, оказываются симметричными относительно $\chi_1$ и $\chi_2$ и, стало быть, не должны влиять на положение этих осей сколько-нибудь заметным образом.

Принимая во внимание приближенно тетрагональную симметрию электрического поля вокруг парамагнитного иона (в крайнем случае — с наложением слабой орторомбической компоненты), малую диамагнитную анизотропию кристаллов и широкий интервал между основным и ближайшим возбужденным орбитальными уровнями в штарк-эффекте как для солей $Ni^{2+}$, так и $Cu^{2+}$ (порядка $10^3 \div 10^4$ см$^{-1}$), можно заключить, что наблюдаемые изменения ориентации магнитных осей с температурой должны целиком обусловливаться эффектом анизотропного теплового расширения

кристаллов, которое и вызывает поворот групп парамагнитных ионов в кристалле, как это описывалось выше. К этому же заключению приводит факт возрастания скорости изменения θ при высоких температурах по мере приближения к температуре превращения. В самом деле, по мере приближения к температуре превращения кристалл становится все более и более неустойчивым, взаимная ориентация групп парамагнитных ионов начинает изменяться более или менее быстро, пока, наконец, при температуре превращения искажения в их взаимном расположении не станут столь велики, что конфигурация их оказывается совершенно неустойчивой; при этом атомы начинают перегруппировываться и изменять взаимную ориентацию таким образом, чтобы образовались более устойчивые структуры.

## 4. Изменение анизотропии иона $Cu^{2+}$ с температурой

Согласно теории электрического поля кристалла, созданной трудами Бете [17], Ван Флека [1], Гортера [18] и других исследователей (Полдер [19], Абрагам и Прайс [20], Блини и др. [21]), уровень $^2D_{5/2}$ иона $Cu^{2+}$ при размещении ионов по вершинам октаэдра расщепляется под действием доминирующей кубической составляющей поля на орбитальный дублет, расположенный энергетически ниже орбитального триплета примерно на $10^4$ см$^{-1}$. Тетрагональная компонента поля (соответственно используемому нами приближению) обусловливает расщепление каждого из этих уровней на два орбитальных подуровня. В каждом отдельном орбитальном уровне сохраняется двухкратное спиновое вырождение Крамерса, которое кристаллическое поле снять не в состоянии. В таком случае анизотропия ионов $Cu^{2+}$ в подобных кристаллах определится выражением

$$K_{\parallel} - K_{\perp} = \frac{N\beta^2}{4kT}(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) + 2N\beta^2\left(\frac{4}{E_{\parallel}} - \frac{1}{E_{\perp}}\right), \tag{4}$$

где главные факторы расщепления имеют вид

$$g_{\parallel} = 2 + 8w + 4uw + 3u^2$$

и

$$g_{\perp} = 2 + 2u - 4w^2,$$

причем

$$u = -\frac{\lambda}{E_{\perp}}, \quad w = -\frac{\lambda}{E_{\parallel}},$$

$\lambda$ — константа спин-орбитального взаимодействия для $Cu^{2+}$ в этих кристаллах, в $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$ — расстояния от нижнего компонента дублета соответственно до нижнего и верхнего расщепленных уровней триплета.

Выражение (4) можно привести к линейному виду

$$(K_{\parallel} - K_{\perp}) \cdot T = AT + B, \tag{5}$$

где

$$A = 2N\beta^2(4/E_{\parallel} - 1/E_{\perp}),$$

$$B = \frac{N\beta^2}{4k}(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2).$$

Из рассмотрения полученных нами экспериментальных кривых, представляющих зависимость $\Delta K \cdot T$ от температуры $T$ (рис. 1), видно, что для многих солей такая линейность соблюдается довольно хорошо при-

мерно вплоть до температуры 150° К, после чего кривые обнаруживают вполне заметный уклон книзу.

В трех случаях, а именно для сульфата и селената аммония, а также селената таллия (особенно для первого из них), заметное отклонение кривых книзу наблюдается также и в области высоких температур. При более внимательном рассмотрении нетрудно заметить, что и кривые для пятиводных солей и солей рубидия также отходят от линейной зависимости даже при температурах выше 150° К; для солей рубидия линейные участки кривых при высокой температуре идут почти параллельно оси $T$, так что высокочастотный член в выражении (4) для анизотропии, а именно $A = 2N\beta^2 (4/E_{\parallel} - 1/E_{\perp})$, который должен определяться наклоном кривой при высоких температурах, оказывается, очевидно, аномально малым. Легко видеть, что для первых трех солей этот член, очевидно, отрицателен, а для сульфата аммония он действительно аномально высок.

В большинстве случаев отклонение от линейности в области низких температур (ниже 150° К) в первом приближении может быть, по-видимому, охарактеризовано в выражении (5) добавочным членом вида $C/T$.

Значения $K_{\parallel} - K_{\perp}$, рассчитанные по экспериментальным данным Кришнана и Мухерджи [4], определивших анизотропию кристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при различных температурах, выражаются при помощи следующих эмпирических формул:

$$K_{\parallel} - K_{\perp} = 0{,}572/(T + 4{,}5) - 0{,}379/(T - 2{,}0) = 0{,}173/T - 3{,}373/T^2.$$

Эти формулы передают отклонения от линейности при низких температурах, однако в них, очевидно, отсутствует член, не зависящий от температуры. Обращаясь к их исходным экспериментальным данным, можно показать, что исчезновение этого не зависящего от температуры члена вызвано тем обстоятельством, что упомянутые выше авторы использовали средние значения восприимчивости, приведенные Де Гаазом и Гортером [22] по данным измерений над порошковыми образцами, в форме $\bar{\chi} = 0{,}457/(T + 0{,}7)$, в то время как Бозе и Митра [23] установили, что исходные экспериментальные данные лейденских физиков в действительности хорошо описываются формулой: $\bar{\chi} = 67 \cdot 10^{-6} + 0{,}446/T - 0{,}098/T^2$ в интервале температур 280 ÷ 14° К.

Значения $K_{\parallel} - K_{\perp}$, полученные Гупсе [24] для $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, пересчитанные по ее собственным экспериментальным данным, могут быть представлены формулой:

$$K_{\parallel} - K_{\perp} = -44{,}1 + 0{,}158/T.$$

Однако разброс экспериментальных точек (снятых при комнатной температуре, а также при температурах жидкого водорода и гелия) настолько велик, что сколько-нибудь точное вычисление небольшого по величине наклона и возможного отклонения от линейности оказывается весьма ненадежным.

В нескольких случаях, в которых полученные нами результаты приводят к кривым с достаточно хорошо выраженным линейным участком, экстраполяция этого участка до пересечения с осью $(\Delta K \cdot T)$ позволяет определить анизотропию констант Кюри, откуда можно рассчитать значения $g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2$ и сопоставить их с соответственными значениями, получаемыми путем прямых измерений методом парамагнитного резонанса, если таковые имеются. При этом совпадение оказывается весьма хорошим; так, например, для двойных сульфатов калия, таллия и цезия на основе полученных нами данных по анизотропии находим соответственно значения: 0,162, 0,137, 0,155, в то время как резонансные данные дают соответственно 0,160, 0,138 и 0,158 (Блини и др. [25]).

В ионе $Cu^{2+}$ основной орбитальный дублет является «немагнитным» (Бете [17]), причем компоненты его оказываются раздвинутыми под дейст-

вием электрического поля кристалла на расстояние порядка $10^3$ см$^{-1}$, а спиновое вырождение каждого уровня является лишь двукратным — типа Крамерса, так что по теоретическим соображениям, вообще говоря, не приходится ожидать отклонения от линейности — вопреки данным наших наблюдений, из которых особенно резко выделяется в этом отношении сульфат аммония. Разумеется, спиновое вырождение может быть в незначительной степени снято вследствие взаимодействия магнитных диполей и обменного взаимодействия, чем и может быть вызвано отклонение от линейности, однако эффект от подобного рода взаимодействий в рассматриваемом диапазоне температур был бы ничтожно мал по сравнению с наблюдаемыми на опыте отклонениями, в особенности для тэттоновых солей, которые в магнитном отношении являются «сильно разведенными» соединениями. То, что эти взаимодействия действительно очень слабы, следует из того факта, что кривая удельных теплот для этих солей не обнаружила аномалии выше 1° К.

Однако в теории не учитывается то важное обстоятельство, что кристаллические поля могут изменяться с температурой; это может повлечь за собой изменение с температурой размещения орбитальных уровней, а следовательно, и значений коэффициентов $(g^2_\parallel - g^2_\perp)$ и $(4/E_\parallel - 1/E_\perp)$ и обусловить, таким образом, наблюдаемое отклонение от теоретической линейности. Эти изменения электрических полей в кристалле проистекают, очевидно, из обычной анизотропии теплового расширения решетки. Однако, поскольку нам известно, что первичное облако (cluster) зарядов Яна—Теллера весьма сильно связано с ионом $Cu^{2+}$, следует заключить, что тепловое расширение непосредственно воздействует в наибольшей степени на атомы, расположенные вне этого облака. Тем не менее, подобные изменения с температурой в относительных положениях внешних атомов способны индуцировать соответственные заметные изменения в анизотропии теплового расширения самого облака зарядов Яна—Теллера, как это вытекает из теории Ван Флека [6] в отношении уже упомянутого влияния атомов дальнего порядка на поле ионного облака ближнего порядка. То, что подобного рода изменения электрического поля в кристалле действительно имеют место, подкрепляется результатами наших прежних исследований, выявивших вращения главных магнитных осей у большинства кристаллов.

В этой связи интересно отметить, что Бензи и Кук [26] не обнаружили подобного отклонения от теории в интервале 20÷1° К по результатам прямых измерений главных восприимчивостей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Однако такие измерения, пожалуй, не столь чувствительны, как определение анизотропии, так как при помощи этого последнего метода Бозе и Шёнберг [27] все же смогли обнаружить отклонение от линейности в гелиевой области температур 4÷1° К для $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ примерно в 30 раз меньше того, какое наблюдается в области температур жидкого воздуха. Причина этого заключается в том, что в силу чрезвычайной малости теплового расширения в области температур жидкого гелия отклонение от линейности, вызываемое анизотропией теплового расширения, очень мало и эффект, наблюдаемый при гелиевой температуре, проистекает в основном от упомянутых выше эффектов незначительного расщепления спиновых уровней, которые становятся относительно более заметными при этих низких температурах.

Принимая во внимание, что взаимосвязь между законами, управляющими тепловым расширением и электрическими полями кристаллов, может быть весьма сложной и до сего времени известна нам очень мало, следует считать, что кажущаяся линейность верхних участков кривых, наблюдающаяся у некоторых солей, может оказаться совершенно случайной и, следовательно, интерпретация угловых коэффициентов и отрезков, отсекаемых на осях экстраполированным линейным участком, вытекающая из простой теоретической формулы (4), может оказаться незакон-

ной и ошибочной, как это наглядно видно на примере двух рубидиевых солей, для которых кривые имеют слишком малый наклон, чтобы привести к таким значениям высокочастотного члена, рассчитываемого по теоретической формуле, которые бы согласовались с значениями разности $g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2$, находимыми экстраполяцией линейного участка до пересечения с осями диаграммы. Отрицательные угловые коэффициенты участков кривых, расположенных в области высоких температур, которые наблюдаются для сульфата и селената аммония, а также для селената таллия, еще ярче выявляют это несоответствие. Представляло бы интерес рассмотреть, какие изменения претерпевают анизотропные электрические поля в кристалле при изменении температуры и при переходе от одной соли к другой, одинаково содержащих ион $Cu^{2+}$. К рассмотрению этого вопроса мы и переходим далее.

## 5. Изменение константы кристаллического поля с температурой и при переходе от одной соли к другой

После некоторого не вполне очевидного преобразования формула (4) может быть приближенно представлена в следующей форме:

$$(K_{\parallel} - K_{\perp}) \cdot T = 2N\beta^2(-\lambda/k + T) \cdot D, \quad (6)$$

где $D = 4/E_{\parallel} - 1/E_{\perp}$.

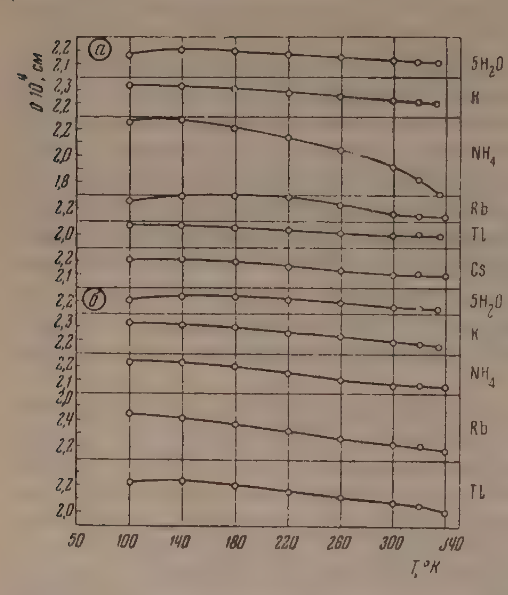



Рис. 2. Кривые зависимости $D$ от температуры для различных солей иона $Cu^{2+}$: *а* — сульфаты, *б* — селенаты

Интересно отметить, что, если считать $D$ не зависящей от температуры, мы получаем возможность рассчитать $\lambda$, определяющую степень спин-орбитального взаимодействия, исключая $D$ из уравнения (6) при помощи данных анизотропии, измеренной при двух различных температурах. Поскольку, однако, такое предположение незаконно, а точность расчета зависит лишь от относительной величины высокочастотного члена, необходимо признать, что находимое таким путем значение $\lambda$ может оказаться совершенно неправильным, как это видно из рассмотрения этого вопроса в предыдущем разделе. С другой стороны, исходя из экспериментальных данных для солей $Ni^{2+}$, полученных нами еще в 1939 г., и из недавних, более точных расчетов, приводимых ниже, мы имеем основания полагать, что величина $\lambda$ в кристалле не должна сильно отличаться от соответствующего ее значения для свободного иона. Это утверждение находится в противоречии с результатами некоторых наблюдений, выполненных по методу парамагнитного резонанса рядом исследователей (Абрагам и Прейс [20], Гриффитс и Оуэн [28]), по-видимому, обнаруживших снижение значения $\lambda$ примерно на 30% при переходе от свободных ионов к кристаллам.

Однако Оуэн [9] указал на возможность объяснения этого кажущегося несоответствия, если привлечь представление о частично ковалентной связи между центральным парамагнитным тоном и атомами, образующими его непосредственное окружение. Фактор ковалентности, очевидно,

уменьшает величину $\lambda$ при том методе расчета, какой применялся авторами, исследовавшими парамагнитный резонанс, тогда как в нашем методе расчета этот фактор исключается и таким образом не влияет на окончательные результаты.

В таком случае с достаточной степенью достоверности можно принять, что значение $\lambda = -829$ см$^{-1}$, отвечающее свободному иону (Шенстон и Уайлетс [29], Ляпорт [30] приводят значение $\lambda = -854$ см$^{-1}$), остается в силе и для иона $Cu^{2+}$ в исследованных нами кристаллах; при этом предположении и полагая $k = 0{,}698$ см$^{-1}$, мы рассчитали значения $D$ (см) для различных температур и разных солей с целью сравнения их между собой. Необходимо отметить, что любое найденное значение $D$ представляет собой соответственное эффективное значение при данной температуре, включая сюда «фактор ковалентности», являющийся мерой степени перекрытия облака зарядов, окружающих ион $Cu^{2+}$, с оболочками окружающих кислородных атомов. Полученные значения $D$ представлены графически в виде кривых $D(T)$, построенных на прилагаемой диаграмме (рис. 2).

Сопоставляя вычисленные значения $D$ при любой заданной температуре с наблюдаемыми на опыте уровнями, соответствующими линиям оптического спектра поглощения, мы можем оценить величину фактора ковалентности. Однако имеющиеся в настоящее время данные по абсорбции не позволяют обнаружить существование анизотропных уровней $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$.

Фактор ковалентности можно принимать более или менее изотропным, не зависящим от температуры и одинаковым по крайней мере для всех тэттоновых солей. В таком случае, изменение величины $D$ определяет собой главным образом изменение прямого и индуцированного эффектов дальнодействующих полей на ион $Cu^{2+}$, поскольку анизотропное поле, обусловливаемое первичным искажением облака зарядов Яна—Теллера, одинаково для всех солей. Нетрудно видеть, что характер изменения $D$ при переходе от одной соли к другой не находится в какой-либо простой связи с изменением радиусов щелочного катиона или кислотного радикала, хотя температурный ход $D$ весьма сходен для многих из исследованных солей: все кривые обнаруживают ясно выраженный отрицательный угловой коэффициент, начиная примерно со 150° К и выше. Кривая для сульфата аммония имеет особый ход, именно в этом случае величина $D$ быстро падает с повышением температуры в интервале 140 ÷ 330° К, а при более высоких температурах она сохраняет свое аномально низкое сравнительно с большинством других солей значение. Другая аммонийная и обе таллиевые соли также характеризуются несколько ненормально низкими значениями $D$ при высоких температурах, хотя кривизна температурной кривой не так сильно отклонена от нормы. Обе калиевые и рубидиевые соли обнаруживают при высоких температурах значительно более высокие значения $D$, кривые для пятиводных солей ложатся между ними. Некоторые кривые имеют плоский максимум в области низких температур.

Ввиду отсутствия обстоятельных и надежных данных по структурным свойствам и тепловому расширению исследованных солей, на данном этапе не представляется возможным заняться построением теории, связывающей воедино магнитные и тепловые свойства кристаллов.

## 6. Изменение анизотропии в солях $Ni^{2+}$ с температурой

Для ионов $Ni^{2+}$ в основном $3d^8\,{}^3F_4$ состоянии, расположенных в вершинах октаэдра, теории Ван Флека [1], Шлаппа и Пенни [31] и Граффита и Оуэна [28] приводят к следующей картине штарк-эффекта, обусловленного внутри кристаллическим полем: над основным орбитальным синглетом располагаются два триплета, раздвинутые преобладающей компо-

нентой с кубической симметрией на расстояние порядка $10^4$ см$^{-1}$. Компоненты орбитального триплета и трехкратно вырожденные спиновые компоненты каждого орбитального уровня расщепляются далее под действием ромбической компоненты кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. Предполагая наличие приближенной тетрагональной симметрии и принимая $K_2$ или $K_3$ за $K_\parallel$, а остающиеся две, примерно равные, восприимчивости — за $K_\perp$, причем $K_\perp > K_\parallel$, в соответствии с выводами, сделанными в предыдущем разделе, мы можем записать выражение для анизотропии иона $Ni^{2+}$ в следующем виде:

$$K_\perp - K_\parallel = \frac{8N\beta^2}{3kT}\Big[\frac{1}{4}(g_\perp^2 - g_\parallel^2) - \frac{\lambda^2}{6kT}(\alpha_\perp - \alpha_\parallel)\times$$

$$\times\{3g^2 - (g_\perp^2 - g_\parallel^2)\} - 3kT(\alpha_\perp - \alpha_\parallel)\Big], \qquad (7)$$

где $g_i = 2(1 + 4\lambda\alpha_i)$ (причем $i = \parallel$ или $\perp$), $g^2 = \frac{1}{3}\left(g_\parallel^2 + 2g_\perp^2\right)$.

Здесь $\alpha_j$ представляют собой параметры поля, введенные Пенни и Шлаппом [31] (например, среднее значение $\alpha$ численно равно обратному значению расстояния между наинизшим орбитальным синглетом и серединой следующего, более высокого орбитального триплета, составляющих мультиплетную структуру штарк-эффекта). Разность $\alpha_\perp - \alpha_\parallel$ является мерой относительного разделения тетрагональных компонент триплета. Прочие обозначения имеют свой обычный смысл.

Выражение (7) можно записать в следующей форме:

$$(K_\perp - K_\parallel)\cdot T = AT + B + C/T, \qquad (8)$$

где

$$A = -8N\beta^2(\alpha_\perp - \alpha_\parallel),\quad B = \frac{2N\beta^2}{3k}(g_\perp^2 - g_\parallel^2),$$

$$C = -\frac{4N\beta^2}{9k^2}\lambda^2(\alpha_\perp - \alpha_\parallel)\{3g^2 - (g_\perp^2 - g_\parallel^2)\}.$$

Очевидно, что коэффициенты $A$, $B$ и $C$ представляют соответственно: $A$ — угловой коэффициент касательной к кривой $\Delta K \cdot T$ ($T$) на участке, отвечающем очень высоким температурам, $B$ — отрезок, отсекаемый этой касательной на оси $\Delta K \cdot T$, и $C$ — отклонение указанной кривой от линейности с температурой, описываемое при помощи добавочного члена, прибавляемого к линейному биному $AT+B$. Кроме того, $A$, $B$ и $C$ связаны между собой через коэффициенты поля и спин-орбитальное взаимодействие. Из рассмотрения экспериментальных кривых (рис. 3) непосредственно видно, что общий ход их хорошо согласуется с предсказаниями теории и, в отличие от солей $Cu^{2+}$, отклонение от линейности является общей чертой всех кривых для солей $Ni^{2+}$, как того требует теория.

При более тщательном рассмотрении экспериментальных кривых для различных солей нетрудно установить, что значения, получаемые для введенных выше коэффициентов: 1) заметно отличаются друг от друга для различных солей, 2) во многих случаях три коэффициента $A$, $B$ и $C$ не совместны между собой в смысле условия, накладываемого уравнением (8), 3) в нескольких особых случаях для описания кривых в пределах точности эксперимента представляется необходимым вводить члены более высоких порядков.

Ввиду того что для ионов $Ni^{2+}$, так же как и для ионов $Cu^{2+}$ в исследуемом интервале температур, и для столь сильно «разбавленных» солей $Ni^{2+}$, можно пренебречь взаимодействием спинов, обменным взаимодействием и т. п., названные выше расхождения с теорией вызваны, очевидно, теми же эффектами изменения электрических полей дальнего порядка, оказывающих прямое или косвенное воздействие на ион $Ni^{2+}$. Характер этих

отклонений свидетельствует о том, что коэффициенты действительно являются функциями температуры, чем подтверждается приведенное выше заключение. Последнее подкрепляется также уже отмеченным ранее фактом изменения магнитных осей кристалла с температурой, если оно имеет место. В этой связи уместно отметить, что, поскольку в ионе $Ni^{2+}$ наинизший уровень в эффекте Штарка имеет лишь трехкратное спиновое вырождение, а верхние уровни в поле с кубической симметрией вырождены лишь по орбитальным моментам, анизотропия первичного облака зарядов $Ni^{2+}\cdot 6H_2O$ Ян-Теллера очень невелика, так что бо́льшая доля анизотропии иона порождается, вероятно, поляризационными эффектами, индуцируемыми полями дальнего порядка. Температурный ход анизотропии иона и изменение ее при переходе от одной соли к другой должны, следовательно, существенным образом зависеть от соответствующих относительных изменений в структуре дальнего порядка, если даже полная анизотропия сама по себе оказывается довольно незначительной. Наши опыты полностью подтверждают эту точку зрения.

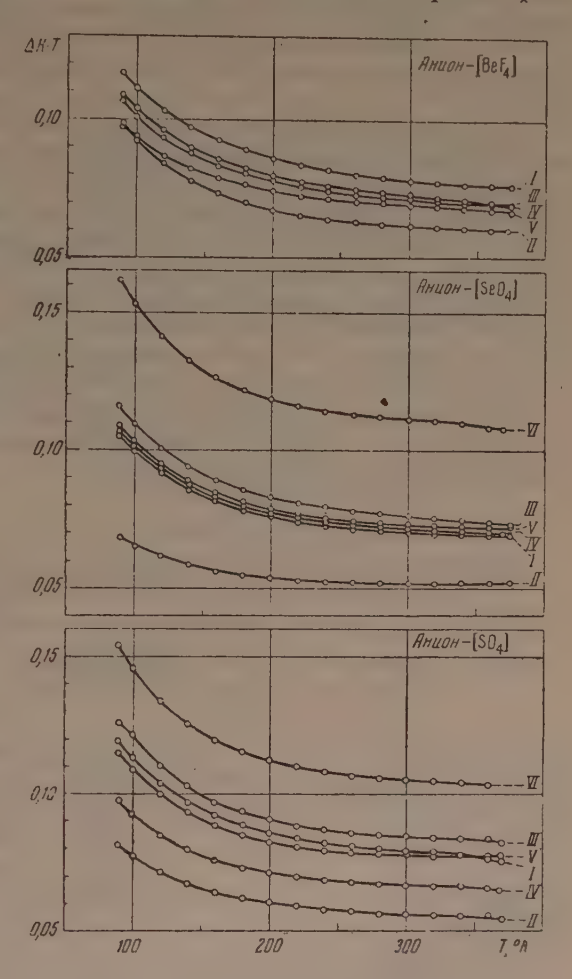



Рис. 3. Кривые зависимости $\Delta K\cdot T$ от $T$ для различных солей $Ni^{2+}$ в интервале температур $90 \div 370°$ K. Кривые для серии солей с одинаковым анионом объединены на одной диаграмме и имеют одинаковый масштаб по оси ординат. *I* — K, *II* — $NH_4$, *III* — Pb, *IV* — Tl, *V* — CS, *VI* — $6H_2O$

## 7. Расчет константы спин-орбитального взаимодействия для иона $Ni^{2+}$

В отличие от иона $Cu^{2+}$, величина $\lambda$, характеризующая спин-орбитальное взаимодействие, может быть рассчитана для иона $Ni^{2+}$ с гораздо более высокой точностью, которая в данном случае зависит в основном от точности, с какой в теории определяется член, пропорциональный $1/T^2$; последний составляет приблизительно $20 \div 50\%$ от полной величины анизотропии в исследуемом нами интервале температур. Метод расчета состоит в исключении разности $\alpha_\perp - \alpha_\parallel$, содержащей «фактор ковалентности» (последний при этом принимается за постоянную), из уравнения (7), записанного в следующем виде:

$$K_\perp - K_\parallel = \frac{8N\beta^2}{3kT}\left\{8\lambda - 3kT - \frac{2\lambda^2}{kT} + 16\lambda^2\left[(\alpha_\perp + \alpha_\parallel) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{2\lambda}{3kT}\left(\alpha_\parallel + \frac{\lambda}{3}(\alpha_\perp + 2\alpha_\parallel)^2\right)\right]\right\}(\alpha_\perp - \alpha_\parallel), \quad (9)$$

при помощи экспериментальных значений разности $K_\perp - K_\parallel$, определенных при двух различных температурах. Ввиду того что члены, взятые в квадратные скобки, малы по сравнению с остальными членами (они составляют менее 10% от полной анизотропии даже при 100° К), в рамках поставленной задачи будет достаточно оценить их с умеренной степенью точности, полагая $\alpha_\parallel$ и $\alpha_\perp$ равными соответственно $-6{,}4 \cdot 10^{-5}$ см и $-8{,}8 \cdot 10^{-5}$ см согласно самым последним неопубликованным нами данным относительно восприимчивости $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ при 300° К, и пренебрегая незначительным изменением приведенных выше коэффициентов поля с температурой и при переходе от одной соли к другой. Было бы лучше отыскать путем последовательных проб такое значение λ, которое бы наиболее точно удовлетворяло всем экспериментальным значениям разности $K_\perp - K_\parallel$, найденным при различных температурах. Однако ввиду принятых ранее приближений и ради упрощения выкладок будет вполне достаточным, если мы в данном случае используем для наших расчетов отношения значений разности $K_\perp - K_\parallel$, измеренных при 100 и 200° К, к значению этой же разности, измеренной при 300° К. Значения λ, удовлетворяющие в пределах ± 5 см$^{-1}$ (т. е. с точностью порядка 1,5%) найденным из опыта отношениям анизотропий, отвечающим указанным выше двум температурам, приведены в таблице.

**Значения константы спин-орбитального взаимодействия солей иона $Ni^{2+}$ для отношения анизотропий при 100 и 200° К и при 200 и 300° К**

| Кристалл | $\dfrac{\Delta K_{100° K}}{\Delta K_{300° K}}$ | λ, см$^{-1}$ | $\dfrac{\Delta K_{200° K}}{\Delta K_{300° K}}$ | λ, см$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ | 4,17 | —320 | $1{,}60_5$ | —320 |
| $NiK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,33 | —350* | $1{,}63_8$ | —350* |
| $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,19 | —325 | $1{,}62_5$ | —335 |
| $NiRb_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,33 | —350* | $1{,}61_4$ | —320 |
| $NiTl_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,18 | —320 | $1{,}61_0$ | —320 |
| $NiCs_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,22 | —330 | $1{,}59_8$ | —300* |
| $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$ | 4,15 | —315 | $1{,}60_4$ | —315 |
| $NiK_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,30 | —345* | $1{,}62_0$ | —335 |
| $Ni(NH_4)_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 3,82 | —255* | $1{,}55_2$ | —250* |
| $NiRb_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,32 | —350* | $1{,}63_5$ | —350* |
| $NiTl_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,24 | —335 | $1{,}61_7$ | —330 |
| $NiCs_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,26 | —335 | $1{,}61_8$ | —325 |
| $NiK_2(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,26 | —335 | $1{,}65_0$ | —370* |
| $Ni(NH_4)_2(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,47 | —380* | $1{,}62_5$ | —335 |
| $NiRb_2(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,25 | —335 | $1{,}63_2$ | —345 |
| $NiTl_2(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,22 | —330 | $1{,}62_5$ | —335 |
| $NiCs_2(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 4,01 | —290* | $1{,}59_3$ | —295* |

Из рассмотрения таблицы видно, что, за исключением нескольких случаев, отмеченных в ней звездочками, значения Δλ, получаемые таким путем для различных солей, укладываются в интервал шириной около 15 см$^{-1}$ (т. е. около 4,5 %) по обе стороны от значения $\lambda = -324$ см$^{-1}$, отвечающего свободному иону (см., Оуэн [9]; Ляпорт [30] приводит несколько иное значение — 335 см$^{-1}$). Значения λ для одной и той же соли, но соответствующие разным отношениям ΔK при двух температурах, в ряде случаев значительно разнятся друг от друга, причем часто они оказываются больше, чем —324 см$^{-1}$, но в остальных случаях расхождение между ними по-прежнему остается в пределах 15 см$^{-1}$.

* ΔK обозначает $(K_\perp - K_\parallel)$; значения отношений взяты из экспериментальных данных.

Принимая, что величина $\lambda$, по всей вероятности, остается неизменной при всех температурах и одинакова для всех сходных по строению солей иона $Ni^{2+}$, и учитывая, что приближения, принятые при оценке членов в квадратных скобках уравнения (9), могли бы повлиять на окончательные результаты в пределах самое большее $1 \div 2$ %, мы можем сделать заключение, что значительная часть более крупных, чем эти $1 \div 2$ % расхождений, которые встречаются в таблице, должна быть целиком отнесена за счет принятого нами предположения о независимости разности $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ от температуры. Следует также иметь в виду, что разброс значений $\lambda$ был бы, вероятно, значительно меньше, если бы при подборе значения $\lambda$ мы последовательно перебрали все температуры. То, что величина $\lambda$ в большинстве случаев в общем совпадает с ее значением для свободного иона в пределах $\pm 5$ %, причем точки вследствие незначительных температурных эффектов оказываются разбросанными по обе стороны от этого значения более или менее равномерно, служит хорошим подкреплением наших прежних представлений (1939), согласно которым спин-орбитальное взаимодействие в кристаллическом состоянии весьма близко к тому, какое имеет место в свободном ионе, хотя в то время мы исходили из более приближенной формулы.

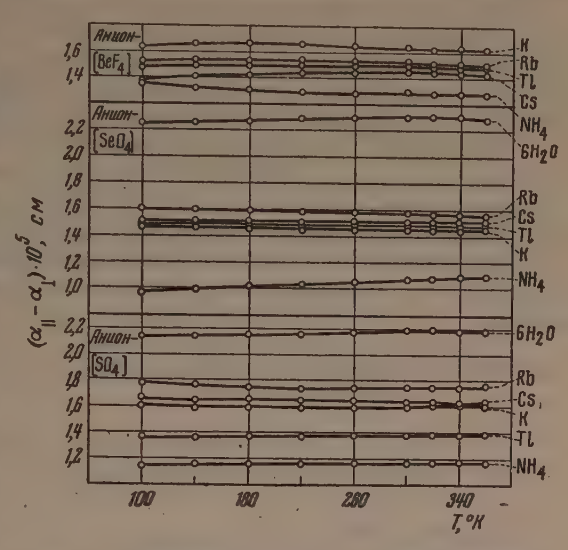



Рис. 4. Изменение $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ с температурой для различных солей иона $N^{2+}$

## 8. Изменение анизотропного кристаллического поля с температурой

В предыдущих разделах отмечалось, что электрические поля в кристалле могут меняться с температурой. Там же было дано объяснение тому, как тепловое расширение решетки косвенным образом влияет на анизотропию сильно взаимодействующих частиц облака Яна—Теллера и тем самым обусловливает главным образом изменение в структуре анизотропной части поля. Константу анизотропии поля $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ можно теперь рассчитать для различных температур при помощи уравнения (9), приняв во внимание, что $\lambda$ в кристаллах можно положить равной ее значению для свободного иона, т. е. $\lambda = -324$ см$^{-1}$, и используя те же приближения при оценке $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ в членах высших порядков, что и в предыдущем разделе. Полученные таким путем значения $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ для различных температур представлены графически на рис. 4.

Из рассмотрения этих кривых ясно видно, что анизотропия электрического поля при 300° K значительно различается для разных солей и оказывается наибольшей для двух шестиводных ординарных солей и наименьшей для всех двойных солей аммония. Значения $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$, полученные для различных солей, не выявляют какой-либо однозначной связи с радиусом щелочного катиона или кислотного радикала, как это уже отмечалось ранее в отношении солей $Cu^{2+}$. Это и не удивительно, так как константы анизотропии являются, по всей вероятности, сложными функциями теплового расширения, так что значения их при любой заданной температуре вряд ли сравнимы между собой, если только не перейти в область

очень низких температур, где электрические поля в кристалле могут стать не зависящими от температуры, при условии, что такой переход не повлечет за собой каких-нибудь коренных изменений в структуре кристалла. Изменения анизотропного поля с температурой протекают по большей части в умеренных пределах и регулярным образом, хотя в отдельных случаях наблюдаются изменения более сложного характера.

Путем сопоставления эффективного значения $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ с уровнями оптического спектра поглощения, связанными с переходом на уровни орбитального триплета, можно определить фактор ковалентности, однако оптические данные еще недостаточно уточнены, чтобы служить сколько-нибудь достоверным источником для определения этих уровней.

В настоящее время наши усилия направлены на определение точных значений главных восприимчивостей солей при различных температурах и уточнение данных об их структуре, что́ позволит нам провести более полный анализ изменения кристаллического поля с температурой.

В заключение я выражаю благодарность моему ученику С. К. Датта за разработку методики и проведение точных измерений констант анизотропии.

Индийская ассоциация развития науки
Калькутта, Индия

### Цитированная литература

1. Van Vleck J. H., Phys. Rev., 41, 208 (1932).
2. Krishnan K. S., Chakravarti N. C., Banerjee S., Phil. Trans. Roy. Soc., **A232**,99 (1933).
3. Krishnan K. S., Mookherjj A., Phil. Trans. Roy. Soc., **A237**, 135 (1938).
4. Krishnan K. S., Mookherji A., Phys. Rev., **54**, 533, 841 (1938).
5. Krishnan K. S., Mookherji A., Bose A., Phil. Trans. Roy. Soc., **A238**, 125 (1939).
6. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys., **7**, 61, 72 (1939).
7. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys., **3**, 813 (1935).
8. Howard J. B., J. Chem. Phys., **3**, 807 (1935).
9. Owen J., Proc. Roy. Soc., **A227**, 183 (1955).
10. Bose A., Indian J. Phys., **21**, 275 (1947).
11. Bose A., Indian J. Phys., **22**, 74, 195, 276, 483 (1948).
12. Datta S. K., Indian J. Phys., **27**, 155 (1953).
13. Datta S. K., Indian J. Phys., **28**, 239 (1954).
14. Dutta Roy S. K., Indian J. Phys., **28**, 183 (1954).
15. Dutta Roy S. K., Indian J. Phys., **29**, 429 (1955).
16. Mookherji A., Tin M. T., ZS. Krist., **A101**, 412 (1939).
17. Bethe H., Ann. d. Phys., **3**, 133 (1929).
18. Gorter C. J., Phys. Rev., **42**, 437 (1932).
19. Polder D., Physica, **9**, 709 (1942).
20. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A206**, 164 (1951).
21. Bleaney B., Bowers K. D., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A228**, 166 (1955).
22. De Haas W. J., Gorter C. J., Proc. Roy. Soc. Acad. Amst., **33**, 1101 (1930).
23. Bose A., Mitra S. C., Indian J. Phys., **26**, 543 (1952).
24. Hupse J. C., Physica, **9**, 633 (1942).
25. Bleaney B., Penrose P., Plumpton B. I., Proc. Roy. Soc., **A198**, 406 (1949).
26. Benzie R. J., Cooke A. H., Proc. Phys. Soc., **A64**, 124 (1951).
27. Bose A., Shoenberg D., Proc. Bose Res. Inst. Cal., **20**, 1 (1955).
28. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc., **A213**, 451 (1952).
29. Shenstone A. G., Wilets L., Phys. Rev., **83**, 104 (1951).
30. Laporte O., ZS. Phys., **47**, 761 (1928).
31. Schlapp R., Penney W. G., Phys. Rev., **42**, 666 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Я. Г. ДОРФМАН

# МАГНЕТОХИМИЯ ДИАМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ПАРАМАГНЕТИЗМА

1. Магнетохимия веществ с диамагнитной восприимчивостью охватывает наибольшее число соединений. Определение зависимости между магнитными свойствами и химическим строением, являющееся главной задачей магнетохимии, требует детального выяснения роли отделных атомов, ионов, радикалов и т. д., входящих в каждое данное рассматриваемое соединение.

Первоначально казалось, что простейшим объектом с этой точки зрения являются соединения, содержащие ионы с замкнутыми электронными оболочками, построенными по типу оболочки атомов благородных газов. Казалось, что диамагнитная восприимчивость ионного соединения может быть представлена как сумма восприимчивостей отдельных ионов с поправкой на некоторую деформацию электронных оболочек. В этом направлении было проведено немало работ. Затем были сделаны попытки сравнения найденных из опытных данных восприимчивостей отдельных ионов с теоретически вычисленными значениями. Эти попытки повторялись по мере улучшения методов расчета (методы расчета Паулинга [1], Ван Флека [2], Слетера [3], Энгюса [4], Хартри [5], Стонера [6] и др.), однако они не привели к устранению расхождений, достигающих 10 % и более. Это обстоятельство привело за последние годы к развертыванию довольно обширной дискуссии.

**Сравнение «опытных» и теоретических значений ионных восприимчивостей**

| Ион | $\chi_{ион}$ | | |
|---|---|---|---|
| | «Опытное» значение | Теоретическое значение | |
| | | Ван Флек [2] | Энгюс [4] |
| $Na^+$ | 6,1 | 4,2 | 3,7 |
| $K^+$ | 14,6 | 16,7 | 13,1 |
| $Rb^+$ | 22,0 | 35 | 27,0 |
| $F^-$ | 9,4 | 8,1 | 7,2 |
| $Cl^-$ | 24,2 | 29,0 | 22,9 |
| $Br^-$ | 34,5 | 54,0 | 36,7 |

Одна группа авторов исходит из «закона аддитивности»: $\chi_{соль} = \chi_{ан} + \chi_{кат}$, который считается совершенно точным для простейших солей, поскольку из оптических данных этих веществ не вытекает серьезная деформация ионных оболочек. Поэтому эти авторы стремятся так разбить $\chi_{соль}$ на составляющие ее $\chi_{ан}$ и $\chi_{кат}$, чтобы правило аддитивности оставалось незыблемым.

Полученные таким образом «опытные» значения ионных восприимчивостей довольно сильно отличаются от теоретически вычисленных (таблица).

Другая группа авторов считает, напротив, теоретически вычисленные значения $\chi_{ион}$ за строгую и точную основу. Отклонение «опытных» значений восприимчивости ионов от теоретически вычисленных они пытаются объяснить посредством различных поправок. Некоторые из них приходят к выводу, что экспериментально измеренные значения восприимчивости солей недостаточно точны [7].

Нам представляется, что обе точки зрения не правильны. Во-первых, теоретически рассчитанные значения восприимчивости ионов не могут претендовать на точность более 10 % и, следовательно, вообще не могут

быть приняты за основу. Во-вторых, правило аддитивности не может быть строго справедливым для солей уже потому, что восприимчивость соли наряду с чисто диамагнитным членом должна содержать член $\chi_п$, зависящий от существования поляризационного парамагнетизма, открытого в свое время Ван Флеком. Иными словами,

$$\chi_{соль} = \chi_{д.кат} + \chi_{д.ан} + \chi_{п}.$$

Как известно, поляризационная парамагнитная восприимчивость $\chi_п$ равна нулю только для атомов и ионов, обладающих строго шаровой симметрией. Поэтому она не должна иметь места у изолированных ионов, имеющих строение атомов благородных газов. Однако поляризационный парамагнетизм в принципе может наблюдаться в солях, где благодаря кристаллическому полю искажается шаровая симметрия иона. Таким образом в диамагнитных ионных солях необходимо вводить две поправки: одна из них связана с необходимостью учета взаимного изменения эффективных радиусов ионов, приводящего к некоторому диамагнитному эффекту; другая — связана с изменением характера симметрии иона, приводящим к появлению поляризационного парамагнетизма. Первая поправка может быть определена из электрической поляризуемости ионов путем исследования рефракции соли; эта поправка обычно учитывается. Вторая поправка теоретически до сих пор не оценивалась и обычно оставляется без внимания. Учет именно этой поправки может, вероятно, объяснить аномальные магнитные свойства изоморфных твердых растворов солей, подробно исследованные индийскими авторами Бхатнагаром и Капуром [8]. Эти авторы, изучая восприимчивость ряда твердых растворов систем KCl—KBr, NaCl—KCl, NaBr—KBr, обнаружили резко нелинейный ход зависимости диамагнитной восприимчивости от концентрации компонентов. Область концентрации с наинизшей точкой плавления соответствует максимуму диамагнитной восприимчивости.

Можно было бы думать, что этот максимум диамагнитной восприимчивости обусловлен изменением эффективного радиуса ионов. Но в таком случае надо было бы ожидать известного параллелизма между ходом изменения диамагнитной восприимчивости и ходом изменения электронной поляризуемости $\alpha$. Правило Кирквуда [9] показывает, что

$$\chi_д \approx \alpha^{1/2}.$$

Поскольку, например, в системе NaCl—KCl восприимчивость в максимуме на 10 % отклоняется от линейного хода, следовало ожидать, что ход рефракции обнаружит там же отклонение от линейности примерно на 20 %, если аномалия диамагнитной восприимчивости обусловлена изменением эффективных ионных радиусов. Однако опыт показывает, что рефракция имеет почти строго линейный ход. Поэтому мы склонны думать, что аномалия диамагнитной восприимчивости в изоморфных твердых растворах обусловлена наличием $\chi_п$, т. е. поляризационным парамагнетизмом Ван Флека.

В самом деле, максимум диамагнитной восприимчивости соответствует как раз тем концентрациям компонентов, при которых рентгенографически наблюдается, так сказать, «максимум беспорядка» в расположении ионов, т. е. наибольшая изотропия ионного поля.

Таким образом, можно полагать, что даже в простейших ионных кристаллах диамагнетизм ионов подавляется действием кристаллического поля. И это «подавление» диамагнетизма достигает почти 10 %. Однако на это обстоятельство до сих пор не обращалось внимания.

2. Реальность влияния поляризационного парамагнетизма становится еще более очевидной при рассмотрении магнетохимии диамагнитных неполярных молекул. Паскаль и его школа на протяжении многих лет разрабатывали детальную магнетохимическую систему органических соединений, которую недавно они совершенно заново переработали.

[11]. Следует, однако, заметить, что ни в старой системе, ни в новой поляризационный парамагнетизм явно не фигурирует. Магнитная восприимчивость $\chi_m$ любого соединения, согласно Паскалю, рассматривается как сумма атомных диамагнитных восприимчивостей плюс некоторая сумма поправок, обусловленных особенностями строения:

$$\chi_m = \sum_i n_i \chi_{A_i} + \sum_i \lambda_i.$$

Очевидно, что поляризационный парамагнетизм должен попасть неявно во второй член, где собраны все так называемые «конститутивные» поправки. Однако есть случаи, когда такое изображение восприимчивости молекул оказывается недостаточным и когда требуется более глубокий анализ поляризационного парамагнетизма.

Рассмотрим для примера молекулу $CCl_4$. Опытное значение ее восприимчивости при комнатной температуре (на моль):

$$\chi_{CCl_4} = -67 \cdot 10^{-6}.$$

Между тем, расчет по методу Паскаля дает:

по старой схеме $-83{,}52 \cdot 10^{-6}$,
по новой схеме $-81{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Если воспользоваться упомянутым выше правилом Кирквуда, устанавливающим связь между диамагнитной восприимчивостью $\chi_д$ и средней электрической поляризуемостью молекулы $\alpha$, согласно которому

$$\chi_д = -3{,}11 \cdot 10^6 \sqrt{k\alpha},$$

где $k$ — полное число электронов в молекуле, то мы получаем:

$$\chi_{д CCl_4} \approx -86{,}4 \cdot 10^{-6},$$

следовательно, в данном случае «конститутивные» поправки Паскаля недоучитывают какой-то парамагнитной слагаемой

$$\chi_п \approx +19 \cdot 10^{-6}.$$

В случае такой сравнительно симметричной молекулы, как $CCl_4$, на первый взгляд трудно себе представить, чтобы отклонение от шаровой симметрии могло бы дать столь значительную парамагнитную компоненту восприимчивости. Однако необходимо обратить внимание на то, что при комнатной температуре молекула $CCl_4$ подвергается колебаниям, резко искажающим ее тетраэдрическую симметрию. Аналогичное положение имеет место у молекул $CBr_4$ и $CJ_4$ с той лишь разницей, что у бромистого и у йодистого соединений колебания решетки возбуждаются при более низких температурах. Следовательно, суммарная диамагнитная восприимчивость $\chi_m$ этих молекул должна возрастать с понижением температуры.

К сожалению, в литературе нет пока никаких опытных данных о магнитной восприимчивости указанных веществ при низких температурах.

С другой стороны, известно, что ряд соображений чисто химического характера заставили химиков уже давно ставить вопрос о возможном искажении симметрии молекул $CCl_4$, $CBr_4$ и $CJ_4$. Эти соображения получили объяснение после изучения колебательных спектров.

Во всяком случае очевидно, что для молекул конститутивная поправка Паскаля не всегда может считаться не зависящей от температуры.

Вместе с тем из этого обстоятельства следует, что всякий раз, когда по той или иной причине имеется налицо изменение симметрии поля в молекулах, следует обращать особое внимание на поляризационный парамагнетизм (см. [10]).

Ленинградский гидрометеорологический
институт

## Цитированная литература

1. P a u l i n g L., Proc. Roy. Soc. London, A 114, 181 (1927).
2. V a n V l e c k J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities.— O ford., 1932.
3. S l a t e r I. C., Phys. Rev., 36, 57 (1930).
4. A n g u s W. R., Proc. Roy. Soc. London., A136, 569 (1932).
5. H a r t r e e D. E., Proc. Cambr. Phil. Soc., 24, 89 (1928).
6. S t o n e r E. C., Proc. Leeds. Phil. Soc., 1, 484 (1929).
7. M y e r s W. R., Rev. Mod. Phys., 24, 15 (1952).
8. B h a t n a g a r S. S., K a p u r P. L. J. Ind. Chem. Soc., 9, 347 (1932).
9. K i r k w o o d I. G., Phys. ZS., 33, 57 (1932).
10. Д о р ф м а н Я. Г., Магнитные свойства и строение вещества.—Гостехиздат, М 1956.
11. P a c s a l P., P a c a u l t P., H o a r c a u J., C. R.Acad. sci., 223, 1078 (1951).

А. Ф. КИП

# ЦИКЛОТРОННЫЙ И ПЛАЗМЕННЫЙ РЕЗОНАНС (В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ)

(*Резюме доклада*)

В докладе кратко рассмотрены три практически важных случая поглощения энергии микрорадиоволн подвижными носителями заряда в твердом теле. Первый случай имеет место в полупроводнике, в котором плотность свободно движущихся зарядов мала. Для области сантиметровых микроволн (частоты в интервале 9000 ÷ 60 000 MHz), в которой проводились эксперименты автора, верхним пределом плотности зарядов является $\sim 10^{13}$ см$^{-3}$. В этом простом случае малых плотностей заряда явление микроволнового поглощения называется циклотронным резонансным поглощением. При этом единственными силами, действующими на носителей заряда, являются приложенное внешнее магнитное поле и ускоряющее микроволновое электрическое поле. Условие для максимума поглощения дается обычным уравнением, имеющим место в циклотроне,

$$\omega_c = \pm eH/m^* c_3,$$

где $m^*$ — эффективная масса носителей заряда.

Результаты, полученные в опытах с кремнием и германием [1], являются типичными для этого случая малой плотности носителей.

Для лучшего наблюдения циклотронного резонанса необходимо иметь большое время релаксации столкновений для носителей заряда. Если $\omega$ — угловая частота микроволн и $\tau$ — время релаксации, то критерием для того, чтобы резонанс можно было обнаружить, является условие $\omega\tau \geqslant 1$. В области применяемых частот это условие требует большой чистоты образцов (с содержанием примесей менее $1:10^9$) и низких температур (область жидкого гелия). Простой классический вывод этого условия для времени релаксации и зависимости ширины линии для различных значений $\omega\tau$ дается в [1].

Довольно неожиданным исключением в отношении требования очень высокой частоты образцов являются сплавы Ge-Si. Эксперименты на образцах, содержащих до 0,75 % Ge в Si и 5,4 % Si в Ge, дают хорошо заметное резонансное поглощение [2]. В противоположность этому случаю, $10^{-5}$ % трехвалентных или пятивалентных примесей типа замещения делают обнаружение эффекта затруднительным.

Подробные результаты для эффективных масс электронов и дырок в Si и Ge здесь не приводятся, так как они уже были детально описаны в [1]. Достаточно сказать, что в общем случае существует анизотропия эффективных масс и что экспериментальные результаты могут быть хорошо поняты на основе теории энергетических зон.

Вторым случаем, имеющим практический интерес для обычно применяемой области частот, является тот, когда плотность носителей больше, чем $10^{13}$ см$^{-3}$, а толщина образца меньше, чем толщина скин-слоя. Этот случай мы назовем плазменным резонансом. Как экспериментальные, так и теоретические работы были выполнены для случая, когда эффектив-

ная масса постоянна [3]. При такой высокой плотности носителей заряда мы должны принять во внимание силу деполяризации, возникающую из-за концентрации зарядов на концах образца. Это разделение зарядов проявляется в добавочной силе, действующей на носителей заряда и изменяющей природу резонансных условий.

Как показано в [3], эта добавочная сила может быть учтена путем замены ω, т. е. микроволновой частоты, используемой при низкой плотности носителей, на эффективную частоту ω′, а именно

$$\omega' = \omega - \omega_p^2/\omega;$$

здесь $\omega_p = (L_i N e^2/m^*)^{1/2}$ — плазменная частота, где $L_i$ — эффективный фактор деполяризации (равный $L/(1 + L\chi)$), $\chi$ — диэлектрическая восприимчивость, $N$ — плотность носителей, $e$ — заряд электрона, $m^*$ — эффективная масса носителей.

Если ω′ используется в интегральных уравнениях движения вместо ω, то из уравнения циклотронного резонанса получается эффект магнетоплазменного резонанса.

Итак, при увеличении концентрации носителей мы переходим от случая простого циклотронного резонанса ($\omega' = \omega$) к кривой зависимости сопротивления от магнитного поля ($\omega' = 0$) и, наконец, к магнетоплазменному резонансу. На первый взгляд может показаться удивительным, что при условиях, приводящих к магнетоплазменному резонансу, уменьшение используемой в опытах частоты ведет к возрастанию величины магнитного поля, необходимого для получения пика магнетоплазменного резонанса. Другим специфическим результатом, отличающим магнетоплазменный резонанс от простого циклотронного резонанса, является форма линии поглощения, зависящая от модуляции плотности носителей тока в образце, которая имеет место, например, при модуляции светового пучка, падающего на образец. В циклотронном резонансе модуляция плотности носителей изменяет потери в образце, и кривая поглощения получается непосредственно. В магнетоплазменном резонансе главный эффект модуляции носителей состоит в смещении положения магнитного поля, соответствующего пикам кривой поглощения. Следовательно, в этом случае модуляция носителей дает производную кривой поглощения. В работе [3] приведены как теоретическая, так и экспериментальная кривые для плазменного резонансного поглощения в случае образца InSb $n$-типа.

Недавняя работа по изучению соединения InSb показывает, что по крайней мере частично эффект плазменного резонанса может быть уменьшен. В этой работе тонкая пластинка из сплава In Sb $n$-типа толщиной меньше, чем глубина скин-слоя при 77° K, была изучена при частоте 24 000 MHz. Внешнее магнитное поле было приложено перпендикулярно к плоскости образца. Выяснилось, что при передвижении образца из центра полости вплотную к ее стенке нужное для получения максимума резонанса магнитное поле уменьшалось приблизительно в 5 раз. Этот результат является следствием того, что стенка полости представляет собой закорачивающую цепь (частично емкостную), которая в некоторой мере предупреждает концентрацию заряда на концах образца. Большая работа была проведена при исследовании того, в какой степени можно избежать таким способом плазменного эффекта.

Другой результат простой теории, который обсуждался в [3], связан с поведением неосновных носителей тока, имеющихся в малой концентрации, при наличии основных носителей в высокой концентрации. Этот случай имеет практическое значение в образцах InSb $p$-типа, в которых мы наблюдали циклотронный резонанс при низкой концентрации электронов ($\sim 10^8$ см$^{-3}$) на фоне сравнительно высокой концентрации ($\sim 4 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$) мало подвижных дырок. Простая теория показывает, что в при-

ближении, при котором движение основных носителей не изменяется под влиянием неосновных носителей, циклотронное резонансное поглощение неосновными носителями не зависит от наличия основных носителей. Экспериментальное доказательство этого заключается в том, что пик электронного циклотронного резонанса в образце InSb $p$-типа не зависит от геометрии образца. Этого не могло бы быть в том случае, если бы имел место магнетоплазменный резонанс.

В качестве третьего случая, имеющего практический интерес, мы рассмотрели тот, когда плотность носителей настолько велика, что образец, взятый в форме пластинки, имеет толщину, большую, чем толщина скин-слоя. Мы примем далее условие того, что среднее значение свободного пробега носителей заряда меньше, чем толщина скин-слоя. Эти требования типичны для металлов в большинстве случаев. Здесь могут быть рассмотрены два случая [3]: первый — при внешнем магнитном поле, перпендикулярном поверхности, второй — при поле, параллельном поверхности. Главным результатом в обоих случаях является то, что из-за потерь на вихревые токи не будет наблюдаться циклотронный резонансный пик, пока имеется только один тип носителей заряда. Эти результаты, кажется, исключают возможность наблюдения циклотронного резонанса в простых металлах, по крайней мере в случае отсутствия аномального скин-эффекта.

Отделение физики Калифорнийского
университета Беркли. США

### Цитированная литература

1. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Phys. Rev., 98, 368 (1955); Lax B. a. oth., Phys. Rev. (в печати).
2. Dresselhaus G., Kip A. F., Han Ying Ku, Wagoner G., Schuyler M. Cr., Phys., Rev., 100, 1218 (1955).
3. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Phys. Rev., 100, 618 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Н. С. ГАРИФЬЯНОВ

# СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИНИЙ ПАРАМАГНИТНОГО-РЕЗОНАНСА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Влияние ядерного спина на резонансное парамагнитное поглощени открыто в 1948 г. С. А. Альтшулером, Б. М. Козыревым и С. Г. Салихо вым [1—3] при частоте осциллирующего поля порядка 100 MHz в доста точно разведенных водных растворах $Mn^{2+}$. В этих условиях энергетиче ские расщепления, создаваемые моментами ядра $^{55}Mn$, становятся больш расщеплений, вызываемых постоянным магнитным полем, т. е. выпол няются условия, соответствующие зееман-эффекту в слабых полях. По ложение линии сверхтонкой структуры (СТС) очень хорошо описываетс выражением

$$H^* = \frac{h\nu}{g_F \beta}, \qquad (1$$

где

$$g_F = g_e \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}; \qquad (2$$

здесь $g_e$ — фактор Ланде для электронной оболочки, $F$ — результирую щий момент ядра и оболочки, $I$ — спин ядра, $J$ — результирующий момент оболочки.

Для иона $Mn^{2+}$, имеющего основное состояние $^6S_{5/2}$, $J = I = 5/2$ $g_e = 2$. Поэтому для всех значений $F$ формула (2) дает $g_F = 1$. Это зна чение $g_F = 1$ и было подтверждено опытом. Таким образом, формула (2) справедливая для свободных или изолированных атомов, оказалась при годной и для водных растворов $Mn^{2+}$.

Позже сверхтонкая структура парамагнитного резонанса в водных переохлажденных растворах солей $Mn^{2+}$, $VO^{2+}$ и $Cu^{2+}$ изучалась на ча стотах ~10 000 MHz [4—8]. В области этих частот резонансные услови для элементов группы железа соответствуют случаю сильных магнитны полей.

Ниже сообщаются результаты исследования СТС линий парамагнитног резонанса в переохлажденных растворах $^{51}V^{2+}$, $^{51}VO^{2+}$, $^{53}Cr^{3+}$, $^{55}Mn^{2+}$, и смеси изотопов $^{63}Cu^{2+}$ и $^{65}Cu^{2+}$, полученные в диапазоне частот 58÷600 MHz

Эти исследования имели целью проверку применимости формул (2 для растворов солей элементов группы железа в переохлажденном состо янии, когда усреднение локальных электрических полей за счет тепло вого движения затруднено. Методика исследований была описана работе [9]. В качестве растворителей использовались этиловый спирт глицерин. Переохлажденные растворы солей получались путем быстрог охлаждения жидким кислородом.

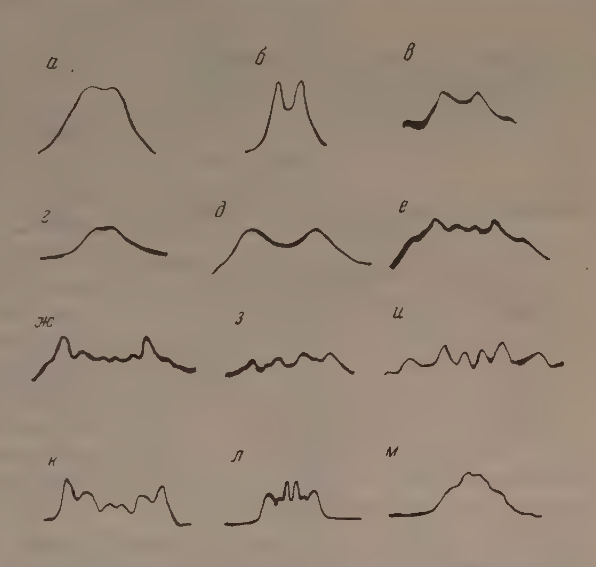
## 1. $Mn^{2+}$. Основное состояние $^6S_{5/2}$

В переохлажденных растворах $Mn^{2+}$ в диапазоне частот 91÷150 MH и ниже значение $g_F = 1$, вычисленное из формулы (2), хорошо совпадае

Таблица 1

| Раствор | Концентрация, моль $л^{-1}$ | Значения $g$-фактора, вычисленные по формуле (1) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 520 MHz | 150 MHz | 91 MHz | 58 MHz |
| $MnCl_2$ | 0,5 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | — |
| $^{53}Cr(NO_3)_3$ | 0,05 | — | 1,7 | 1,5 | 1,2 |
| $VCl_2$ | 0,05÷0,1 | 1,0 | 0,6 | 0,5 | 0,5 |

с экспериментальным значением $g_F$ (см. табл. 1 и рисунок *а*). Имеющееся на частоте 520 MHz расхождение может быть объяснено тем, что здесь имеет место эффект Зеемана в промежуточных полях. Таким образом и в переохлажденных растворах $Mn^{2+}$ формула (2) так же хорошо согласуется с экспериментом, как это было показано в работах [1—3] для водных растворов (рисунок *б*).




Удвоенные кривые резонансного парамагнитного превращения, полученные при наложении на образец переменного магнитного поля с частотой 50 Hz в отсутствие постоянного магнитного поля (все кривые, кроме *б*, получены при 90° K, кривая *б* — при 300° K; растворы веществ: для кривой *б* — в воде, для кривых *а*, *в* — *д* — в спирте, для кривых *ж* — *м* — в глицерине): *а* и *б* — $MnCl_2$, $C=0{,}5$ моль $л^{-1}$, $\nu=150$ MHz; *в* — $^{53}Cr(NO_3)_3$, $C$ — 0,50 моль $л^{-1}$, $\nu=91$ MHz; *г* — $Cr(NO_3)_3$, $C=0{,}05$ моль $л^{-1}$, $\nu=91$ MHz; *д* — $VCl_2$, $C=0{,}5$ моль $л^{-1}$, $\nu=150$ MHz; *е* — марганцевое стекло, $\nu=252$ MHz; *ж* — *и* — $VOCl_2$; $C=0{,}5$ моль $V^{-1}$ (*ж* — 252 MHz, *в* — $\nu=150$ MHz, *и* — 91 MHz); *к* — *м* — $Cu(NO_3)_2$, $C=0{,}1$ моль $л^{-1}$ (*к* — $\nu=520$ MHz, *л* — $\nu=260$ MHz, *м* — $\nu=150$ MHz).

**2. $^{53}Cr^{3+}$. Основное состояние $^4F_{3/2}$**

Формула (2), выведенная для свободных атомов и применимая для описания СТС в водных и переохлажденных растворах $Mn^{2+}$, находящихся в $^6S_{5/2}$-состоянии, не пригодна для описания СТС структуры $^{53}Cr^{3+}$, так как локальные электрические поля нешаровой симметрии в переохлажденных растворах «замораживают орбиту». Поэтому, как показал эксперимент, в формуле (2) вместо $J$ следует подставить $S$ и вместо $g_e$ — фактор спектроскопического расщепления $g$, т. е. мы имеем

$$g_F = g\,\frac{F(F+1)+S(S+1)-I(I+1)}{2F(F+1)}. \qquad (3)$$

Для $^{53}Cr^{3+}$ $S=J={}^3/_2$, $g\approx 2$, поэтому для всех значений $F$ выражение (3) дает $g_F=1$. Как видно из табл. 1, с понижением частоты $g_F$ для $^{53}Cr^{3+}$ действительно стремится к единице (рисунок *в*)*. Можно заключить, что условия эффекта Зеемана в слабых полях для $^{53}Cr^{3+}$ реализуются при частоте $f\leqslant 58$ MHz. Для $Cr^{3+}$ (рисунок *г*), не обогащенного изотопом $^{53}Cr^{3+}$, линии СТС не наблюдается.

* СТС в переохлажденных растворах $^{53}Cr^{3+}$ на частоте 9500 MHz не разрешается [10].

### 3. $V^{2+}$. Основное состояние $^4F_{3/2}$

Выражение (3) для $V^{2+}$, если принять $S = 3/2$; $I = 7/2$ и $g = 2$, дает $g_{F_1} = 0{,}6$; $g_{F_2} = 0{,}4$; $g_{F_3} = 0$ и $g_{F_4} = -1$. На опыте (табл. 1) наблюдается единственная широкая резонансная кривая с $g_F$, стремящимся по мере понижения частоты к значению 0,5 (рисунок *g*), что, как мы полагаем, является результатом наложения двух максимумов с $g_{F_1} = 0{,}6$ и $g_{F_2} = 0{,}4$, а максимум поглощения с $g_{F_4} = -1$ не разрешается. Таким образом для $V^{2+}$ условия наличия эффекта Зеемана в слабых полях осуществляются при частоте $\sim 100$ MHz.

### 4. $Mn^{3+}$. Основное состояние $^5D_0$

Нами был исследован парамагнитный резонанс в силикатном стекле, в которое был введен 1% $Mn_2O_3$.

На частотах 460, 252 и 92 MHz * в марганцевом стекле при 90° K нам удалось обнаружить несколько максимумов поглощения. Соответствующие значения $g_F$-фактора приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Значения $g_F$-фактора для марганцевого стекла**

| Частота, MHz | Значения $g_F$-фактора | | |
|---|---|---|---|
| | $g_{F_1}$** | $g_{F_2}$ | $g_{F_3}$ |
| 400 | 4 | 1,5 | — |
| 252 | 4 | 1,3 | 0,66 |
| 98 | 4 | 0,73 | — |

Как уже сообщалось выше, линия СТС парамагнитного резонанса в водных и переохлажденных растворах солей двухвалентного марганца в промежуточных и слабых полях имеет единственный пик с $g_F \geqslant 1$. Рассматривая стекло как переохлажденный раствор [8], мы предполагаем, что пик СТС с $g_F < 1$ может принадлежать только соединениям марганца иной валентности.

Если судить по фиолетово-пурпурному цвету исследуемого стекла, надо думать, что бо́льшая часть марганца находится в виде $Mn^{3+}$.

Принимая для $Mn^{3+}$ $S = 2$, $I = 5/2$, $g = 2$, по формуле (3) получаем: $g_{F_1} = 0{,}88$, $g_{F_2} = 0{,}82$, $g_{F_3} = 0{,}68$, $g_{F_4} = 0{,}26$ и $g_{F_5} = 2{,}6$, поэтому мы предполагаем, что наблюденный нами на частоте 92 MHz пик СТС $g_F = 0{,}73$ в марганцевом стекле, вероятно, принадлежит соединениям трехвалентного марганца (рисунок *e*).

### 5. $VO^{2+}$. Основное состояние $^2D_{3/2}$

В переохлажденных растворах $VO^{2+}$ в диапазоне частот $58 \div 600$ MHz наблюдается сложный спектр парамагнитного резонанса; число и положение максимумов поглощения очень сильно зависит от частоты осциллирующего поля (рисунки — *ж*, *з*, *и*). Эта зависимость приведена в табл. 3.

Как видно из табл. 3, зависимость положений линии СТС парамагнитного резонанса $VO^{2+}$ от частоты осциллирующего поля исчезает при частоте $\sim 91$ MHz и ниже, т. е. наступают условия Зееман-эффекта слабых полей. Формула (3) для $VO^{2+}$, если принять $S = 1/2$, $I = 7/2$ и $g \approx 2$, дает $g_F = 0{,}25$. Формула (3) дает согласие с экспериментом только для линии $g_{F_2} = 0{,}26$ при частоте 91 MHz; остальные линии СТС не объясняются.

---

* Максимум поглощения $g_{F_1} = 4$ дает примеси железа в стекле [11].

** СТС при 9500 MHz не разрешается.

Таблица 3

**Значения $g$-фактора в растворе $VOCl_2$ в глицерине при концентрации 0,5 моль $л^{-1}$ и $T =$ до 90° K**

| Частота, MHz | Значения $g_F$-фактора | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $g_{F_1}$ | $g_{F_2}$ | $g_{F_3}$ | $g_{F_4}$ |
| 600 | 1,0 | 1,8 | 2,4 | |
| 520 | 1,0 | 1,3 | — | |
| 252 | 0,7 | 0,8 | 1,7 | 8,0 |
| 150 | 0,5 | 0,8 | 1,3 | 2,0 |
| 91 | 0,1 | 0,26 | 0,6 | — |

## 6. $Cu^{2+}$. Основное состояние $^2D_{5/2}$

В переохлажденных растворах $Cu^{2+}$ также наблюдается очень сильная зависимость положения линии СТС от частоты осциллирующего поля (рисунок — *к*, *л*, *м*). Эта зависимость приведена в табл. 4.

Таблица 4

**Значения $g$-фактора в растворе $Cu(NO_3)_2$ в глицерине при концентрации 0,1 моль $л^{-1}$ и $T = 90°$ K**

| Частота, MHz | $g_F$-фактор | | |
|---|---|---|---|
| | $g_{F_1}$ | $g_{F_2}$ | $g_{F_3}$ |
| 600 | 1,9 | 3,0 | 16 |
| 520 | 1,84 | 3,0 | 16 |
| 400 | 1,8 | 3,0 | 8,0 |
| 260 | 1,7 | 3,0 | 8,4 |
| 150 | 1,0 | 4,0 | |
| 92 | 0,8 | 2,0 | |
| 58 | 0,8 | 2,0 | |

Как видно из таблицы, условия, соответствующие эффекту Зеемана, в слабых полях наступают при частоте ~92 MHz. Для $Cu^{2+}$ формула (3) дает $g_F = 0{,}5$. Для переохлажденных растворов $Cu^{2+}$ формула (3) не согласуется с экспериментом. Таким образом в переохлажденных растворах $VO^{2+}$ и $Cu^{2+}$, в которых орбитальный момент не полностью заморожен локальными электрическими полями раствора, положение линий СТС парамагнитного резонанса в слабых полях не описывается формулами (2) и (3).

Для более детальной проверки этих формул требуются экспериментальные данные, полученные при температуре жидкого водорода.

**Физико-технический институт**
**Казанского филиала**
**Академии наук СССР**

**Цитированная литература**

1. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Салихов С. Г., ДАН СССР, 71, 855 (1950).
2. Козырев Б. М., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 533 (1952).
3. Козырев Б. М., Discussions of the Faraday Society, 19, 135 (1955).
4. England T. S., Shneider E. E., Physica, 17, 221 (1951).
5. Tinkham M., Weinstein R., Kip A., Phys. Rev., 84, 848 (1951).
6. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ДАН СССР, 98, 829 (1954).
7. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Ученые записки Казанского гос. ун-та, Юбилейный сборник, 114, 83 (1954).
8. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР, 103, 41 (1955).
9. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ЖЭТФ, 30, 272 (1956).
0. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР, 109, 725 (1956).
. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР, 101, 503 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. М. КОЗЫРЕВ

# ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ширина линий $\Delta H$ парамагнитного резонанса в растворах солей определяется в основном: 1) магнитными дипольными взаимодействиями между ионами ($\Delta H_{\text{магн}}$), 2) электрическими взаимодействиями ионов со средой ($\Delta H_{\text{эл}}$), 3) сверхтонкими взаимодействиями электронных спинов ионов со спинами их атомных ядер ($\Delta H_{\text{ст}}$), 4) наконец, в случае весьма концентрированных растворов линия может сужаться благодаря обменным взаимодействиям между парамагнитными ионами ($\Delta H_{\text{обм}}$).

Таким образом мы можем весьма грубо представить ширину линии в виде

$$\Delta H = \Delta H_{\text{магн}} + \Delta H_{\text{эл}} + \Delta H_{\text{ст}} - \Delta H_{\text{обм}}.$$

Конечно, говорить о сколько-нибудь строгой аддитивности здесь трудно, ибо упомянутые факторы могут влиять один на другой.

Согласно теории Блумбергена, Парселла и Паунда [1], магнитные дипольные взаимодействия в жидких растворах должны быть тем сильнее, чем выше концентрация парамагнитного иона и чем длиннее среднее время корреляции: $\tau_{k_c} = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}$, где $a$ — радиус иона, $\eta$ — коэффициент вязкости. Поэтому магнитная доля ширины линии $\Delta H_{\text{магн}}$ может быть весьма сильно уменьшена при помощи понижения концентрации раствора и повышения температуры (последнее сопровождается уменьшением вязкости $\eta$). Если бы магнитные дипольные взаимодействия между ионами играли основную роль в полной ширине линий, мы могли бы для раствора любого парамагнетика получать очень узкие линии. Опыт, однако, показывает, что это не так.

В ряде случаев даже при самых сильных магнитных разведениях линия поглощения остается настолько широкой, что эффект не удается наблюдать ни при комнатной, ни при более высоких температурах. Таковы растворы солей $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $V^{2+}$, $Cr^{2+}$, $Ni^{2+}$ в воде, спирте, глицерине, а также неводные растворы солей $Mn^{2+}$. Но и в случае легко наблюдаемого парамагнитного резонанса (растворы солей $Cr^{3+}$, $VO^{2+}$, $Cu^{2+}$, водные растворы солей $Mn^{2+}$) сужение линий практически прекращается при достижении концентрации $0{,}1 \div 0{,}01$ моль $л^{-1}$. При этом предельная ширина оказывается довольно значительной: она имеет порядок десятков и даже сотен гаусс.

Очень большая ширина линий в растворах в большинстве случаев может быть объяснена электрическими взаимодействиями. В самом деле, если тонкие расщепления основного уровня парамагнитного иона, создаваемые локальными электрическими полями, не слишком малы (например, порядка 0,1 $см^{-1}$) и спектр тонкой структуры не имеет изотропных линий, то вследствие хаотического расположения локальных полей относительно внешнего магнитного поля мы должны получить весьма широкую (практически не наблюдаемую) кривую парамагнитного поглощения. Если же среди линий такой структуры есть близкие к изотропным, то кривая

поглощения может оказаться достаточно узкой, при условии, что время релаксации не будет слишком мало.

Повышение температуры, т. е. укорочение среднего времени корреляции $\tau_c$, казалось бы, должно приводить всегда к повышению изотропности, т. е. к сужению линий поглощения. Опыт, однако, показывает, что нагревание раствора далеко не так эффективно, как можно было бы ожидать, а иногда оно приводит даже не к сужению, и к расширению линии поглощения.

Причину этого мы видим в существовании достаточно устойчивого ближнего порядка в расположении молекул растворителя (а иногда и анионов) вокруг парамагнитного иона. Иными словами, микровязкость вблизи иона гораздо выше, чем макроскопическая вязкость жидкости, характеризуемая коэффициентом $\eta$.

Поэтому среднее время корреляции $\tau_c$, связанное с макроскопической вязкостью $\eta$, не является удовлетворительной характеристикой усредняющего действия движения на локальные электрические поля. По отношению к последним растворы солей группы железа приближаются скорее к твердым телам, чем к жидкостям [2].

В настоящем сообщении мы остановимся главным образом на измерениях зависимости ширины линий парамагнитного резонанса в растворах от температуры.

Бóльшая часть этих измерений была проведена при частоте осциллирующего магнитного поля $1{,}27 \cdot 10^7$ Hz в водных растворах солей $Mn^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $VO^{2+}$ методом сеточного тока Завойского с модуляцией магнитного поля. При такой низкой частоте резонансный пик, как правило, не разрешается (за исключением весьма разведенных водных растворов солей $Mn^{2+}$). Поэтому полуширина линий $\Delta H$ определялась как удвоенное значение поля $H$, отвечающего половине интенсивности поглощения, наблюдаемого при $H = 0$. Значение $\Delta H$ для растворов определялось путем сравнения со стандартным веществом. Им обычно служил порошок треххлористого хрома, $CrCl_3$, для которого $\Delta H = 140$ G при комнатной температуре.

Из изученных растворов наиболее узкие линии дают водные растворы солей $Mn^{2+}$. Это связано с чрезвычайно малой величиной константы тонкого расщепления иона $Mn^{2+}$: так, в кубической решетке сернистого марганца значение этой константы $\Delta = 0{,}001$ см$^{-1}$, т. е. гораздо меньше константы сверхтонкого расщепления [3].

Как показал ряд опытов [4,5], при измерениях на высоких частотах растворы $Mn^{2+}$ дают шесть пиков сверхтонкой структуры, а на достаточно низких частотах—единственный пик с $g$-фактором, весьма близким к 1. Появление этого единственного пика на первый взгляд требует допущения, что тепловое движение жидкости приводит к усреднению локальных электрических полей до шаровой симметрии, т. е. отказа от представления об устойчивых сольватных оболочках, ибо, как известно, расчет дает для иона $Mn^{2+}$ на низких частотах даже в случае чисто кубического поля сложный спектр [6].

Однако опыты, проведенные в нашей лаборатории С-Х. Г. Кашаевым [7] с поликристаллами твердого раствора туттоновой соли (Mn, Zn)$(NH_4)_2$ $(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, и опыты Н. С. Гарифьянова [8] с переохлажденными растворами солей $Mn^{2+}$ в органических растворителях показали, что в обоих случаях при частотах $\sim 10^7 \div 10^8$ Hz наблюдается интенсивный пик с $g=1$. Поэтому наличие этого пика само по себе не требует непременно отказа от представления об устойчивой сольватной оболочке у иона $Mn^{2+}$. Подтверждением существования этой оболочки служат опыты по измерению $\Delta H$ в растворах солей $Mn^{2+}$ при различных температурах.

Результаты опытов приведены на рис. 1, где дана зависимость $\Delta H$ от температуры для водных растворов $MnCl_2$ разной концентрации. Мы видим, что для всех изученных концентраций $MnCl_2$ в растворе существует

минимум $\Delta H$, отвечающий одной и той же температуре $\sim 80°$. Аналогичный результат был получен при частоте $10^{10}$ Hz в растворах солей $Mn^{2}$ Тинкамом, Вайнштейном и Кипом [9].

Если сужение линий в интервале $20°\div80°$ качественно соответствует ожидаемому эффекту усреднения магнитных и электрических локальных полей молекулярным движением жидкости, то наступающее выше 80° расширение линий требует особого объяснения. Нам кажется наиболее

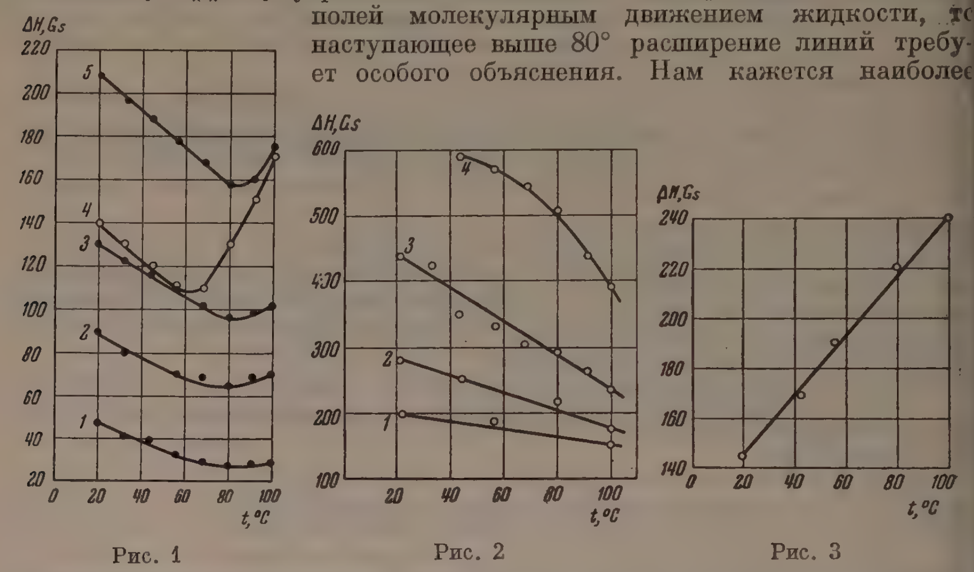



Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

Рис. 1. Зависимость ширины линий $\Delta H$ от температуры в водных растворах $MnCl_2$ разной концентрации: *1*—0,005 моль $л^{-1}$, *2* —0,5 моль $л^{-1}$, *3*— 1 моль $л^{-1}$, *4*—0,5 моль $л^{-1}$ $MnCl_2$+4,3 моль $л^{-1}$ LiCl, *5* —2 моль $л^{-1}$, $\nu = 1{,}26 \cdot 10^7$ Hz

Рис. 2. Зависимость $\Delta H$ от температуры в водных растворах трехвалентного хрома разной концентрации: *1* — 0,4 моль $л^{-1}$ $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3$, *2* — 1,5 моль $л^{-1}$, *3* — 3 моль $л^{-1}$, *4* — 1 моль $л^{-1}$ $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

Рис. 3. Зависимость $\Delta H$ от температуры в водном растворе 1 моль $л^{-1}$ $Cu(NO_3)_2$. Кривая проведена по уравнению $\Delta H = aT^2$

естественным приписать это расширение частичному разрушению гидратной оболочки иона $Mn^{2+}$, приводящему к понижению симметрии локальных электрических полей и поэтому к возрастанию величины электрических расщеплений. В пользу этого говорит постоянство температуры минимума $\Delta H$, а также некоторые другие факты. В частности, при введении в раствор $MnCl_2$ большой концентрации ионов $Li^+$ минимум $\Delta H$ перемещается к более низкой температуре ($\sim 60°$), и расширение линии при дальнейшем нагревании оказывается гораздо более сильным вследствие того, что ионы $Li^{2+}$, обладающие большой склонностью к гидратации, облегчают частичное разрушение гидратных оболочек $Mn^{2+}$.

С другой стороны, в растворах солей трехвалентного хрома, гидратная оболочка которых обладает, как известно, исключительной устойчивостью, минимум $\Delta H$ в интервале температуры $20\div100°$ не наблюдается.

На рис. 2 приведена зависимость $\Delta H$ от температуры для водных растворов $[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$ нескольких концентраций и для одномолярного раствора $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$. В растворах первой соли сужение линии поглощения происходит с ростом температуры приблизительно линейно. Наклон прямых уменьшается с разведением.

Чрезвычайная прочность гидратной оболочки хрома приводит к тому, что ее октаэдрическая структура не нарушается тепловым движением в изученном интервале температур. Поэтому повышение температуры может приводить лишь к усреднению тех отклонений от кубического поля, которые определяют тонкую структуру линии и связаны, вероятно, с более удаленными молекулами воды и с анионами. Эти отклонения долж-

ны быть тем больше, чем выше концентрация раствора; поэтому усредняющее действие движения сказывается сильнее именно на высоких концентрациях.

В зеленом растворе треххлористого хрома некубические компоненты поля имеют большее значение и здесь нагревание влияет на ширину наиболее сильно.

Различие в ширине линии и в ее зависимости от $t°$, наблюдаемое между зелеными и фиолетовыми растворами солей хрома, показывает возможность изучения комплексообразования в растворах методом парамагнитного резонанса. Мы вернемся к этому вопросу при рассмотрении растворов солей меди.

Водные растворы простых, не комплексных солей меди ($Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$) при комнатной температуре дают кривые парамагнитного резонанса с единственным пиком, отвечающим $g = 2{,}184 \pm 0{,}005$; сверхтонкая структура линии не обнаруживается. Другой замечательной особенностью этих соединений меди является независимость ширины линии $\Delta H = 140$ G от концентрации в изученных пределах 4÷0,5 моль л$^{-1}$ и от частоты в пределах $10^{10} \div 10^7$ Hz. Эти свойства заставили автора ранее [2] высказать предположение о наличии в растворах меди при указанных концентрациях сильных обменных взаимодействий между ионами $Cu^{2+}$, приводящих к устранению сверхтонкой структуры. Однако дальнейшие наши измерения не позволяют считать это объяснение правильным.

В частности, этому противоречит обнаруженная зависимость $\Delta H$ от температуры. Она представлена для одномолярного водного раствора $Cu(NO_3)_2$ на рис. 3.

Из рисунка видно, что с повышением температуры ширина линии монотонно возрастает. При этом $\Delta H$ оказывается довольно точно пропорционально квадрату абсолютной температуры.

Между тем, в растворах солей ванадила высокой концентрации, где наличие обменного сужения линий вполне достоверно установлено, повышение температуры приводит к сужению линий. Так, для 5,8-молярного раствора $VOCl_2$ $\Delta H = 320$ G при 20° и $\Delta H = 260$ G при 100°.

Основные свойства растворов солей меди могут, по-видимому, найти объяснение в предположении, что симметрия локальных электрических полей, действующих на ион $Cu^{2+}$ в растворах, является кубической с примесью тригонального компонента, а не ромбического, как это имеет место в большинстве твердых солей меди.

Блиней, Бауэрс и Инграм [10] исследовали твердые соли $Cu^{2+}$ с тригональным компонентом. В них $g$-фактор оказался практически изотропным, а константа сверхтонкой структуры A — малой и также изотропной.

Малость A объясняет отсутствие разрешенной сверхтонкой структуры в растворах солей $Cu^{2+}$; наблюдаемая же в них ширина линии обязана спин-решеточным взаимодействиям, которые должны возрастать с ростом температуры, если сольватная оболочка $Cu^{2+}$ достаточно устойчива, чтобы ее можно было рассматривать как твердое образование при частотах $\nu \geqslant 10^7$Hz.

В заключение остановимся на вопросе о комплексообразовании в растворах солей меди. В растворах простых солей $Cu^{2+}$, как указывалось, $g$-фактор и $\Delta H$ не зависят от концентрации. Иначе дело обстоит в растворах комплексных солей, что видно из таблицы.

Растворы $CuCl_2$ и $CuBr_2$ высокой концентрации содержат комплексные ионы типа $[CuGal_x]^{2-x}$. По мере разведения раствора водой доля этих комплексных ионов уменьшается. В соответствии с этим значения $g$ и $\Delta H$ приближаются к значениям, соответствующим гидратированному иону меди. В растворах $CuCl_2$ при концентрации 1 моль л$^{-1}$ $g$ и $\Delta H$ в пределах точности измерений уже не отличаются от «нормальных». Комплексные ионы в растворах $CuBr_2$ несколько более устойчивы, поэтому у них при той же концентрации $g$ и $\Delta H$ еще отличаются от нормальных.

**Значения $g$-фактора и ширины линии $\Delta H$ в водных растворах галоидных солей меди**

| Концентрация, моль $л^{-1}$ | $CuCl_2$ в воде | | $CuBr_2$ в воде | |
|---|---|---|---|---|
| | $g_{эфф}$ (измерено при $f=9{,}467\cdot10^{9}$ Hz и 295° K) | $\Delta H$, G (измерено при $f=2{,}07\cdot10^{9}$ Hz и 295° K) | $g_{эфф}$ (измерено при тех же условиях, что | $\Delta H$, G для $CuCl_2$) |
| 4 | 2,167 | 225 | 2,162 | 320 |
| 3 | 2,171 | 185 | 2,174 | 170 |
| 2 | 2,175 | 160 | 2,174 | 160 |
| 1 | 2,184 | 140 | 2,175 | 150 |
| 0,5 | ~2,18 | 140 | — | — |

Наиболее сильное смещение линии поглощения наблюдалось в растворах, содержащих пиридиновый и аммиачный комплексы меди. Для первого $g = 2{,}04$ и для второго $g = 2{,}10$.

Приведенные данные показывают, что измерения $g$ или $\Delta H$ в растворах могут служить методом изучения процессов комплексообразования. Наблюдаемые изменения этих величин достоточно велики, чтобы обеспечить возможность определения констант нестойкости и координационных чисел в достаточно концентрированных растворах.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., 73, 678 (1948).
2. Козырев Б. М., ДАН СССР, **103**, 53 (1955); Faraday Soc. Discussions, **19**, 135(1955).
3. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys., **16**, 108 (1953).
4. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Салихов С. Г., ДАН СССР, **71**, 755 (1950).
5. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ДАН СССР, 98, 923 (1954).
6. Bleaney B., Faraday Soc. Discussions, **19**, 175 (1955).
7. Кашаев С.-Х. Г., Диссертация.—Молотовский гос. университет, 1954.
8. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР, **103**, 41 (1955).
9. Tinkham M., Weinstein R., Kip F., Phys. Rev., **84**, 848 (1951).
10. Bleaney B., Bowers K. D., Ingram D. J. E., Proc. Roy. Soc., **A228**, 147 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. В. СКРОЦКИЙ и Л. В. КУРБАТОВ

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ И РЕЗОНАНСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ДВУХСПИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Для описания временнóй зависимости намагниченности магнетиков рименяют полуэмпирические уравнения Блоха или Ландау—Лифшица ибо различные их модификации. Однако даже в модифицированной орме эти уравнения не отражают ряда особенностей в поведении магнеиков и потому далеко не всегда приводят к решениям, согласующимся опытом. Представление о магнетике как «системе спинов», слабо взаимоействующих с решеткой, позволяет средствами термодинамики найти ид дифференциальных уравнений, которым подчинена намагниченность ещества, помещенного в изменяющееся во времени магнитное поле.

В работах И. Г. Шапошникова [1] был развит термодинамический меод, позволяющий по заданному термодинамическому потенциалу магнитой системы не только определить зависимость восприимчивости парамагетика от частоты внешнего периодического поля, но и найти, как будет идно из последующего, вид дифференциальных уравнений, описывающих оведение любых магнетиков во внешнем поле. Константы, входящие эти уравнения, всегда могут быть выражены через времена релаксации, арактеризующие те подсистемы, на которые разбит магнетик.

Принятое еще в работах Казимира и Дю Пре [2] разделение магнетика а две слабо взаимодействующие подсистемы — «спин-систему» и решету, во многих случаях оказывается недостаточным. Так, например, пааммагнитные растворы, содержащие несколько сортов ионов, и вещества нескомпенсированным антиферромагнетизмом (ферриты) не укладыаются в такую упрощенную схему.

1. Рассмотрим вещества с чисто спиновым магнетизмом, которые магнитном отношении могут быть представлены в виде совокупности вух спин-систем с различными парциальными намагниченностями $M_1$ $M_2$ и различными гиромагнитными отношениями $\gamma_1$, $\gamma_2$.

Будем считать, что спин-системы, обусловливающие магнитные свойтва вещества, и решетка квазинезависимы. Иными словами, предполоким, что в силу слабости взаимодействия равновесие между спин-систеами, а также между ними и решеткой устанавливается значительно меденнее, чем внутри каждой из них. В этом случае состояние магнетика ожет быть охарактеризовано тремя температурами: температурой реетки $T_0$, которую мы будем считать неизменной *, и температурами спинистем $T_1$ и $T_2$. Кинетика происходящих в магнетике процессов опредеяется временами релаксации внутри каждой из спин-систем — $\tau_{11}$ и $\tau_{22}$, ременами релаксации между каждой из спин-систем и решеткой — $\tau_{10}$ и $\tau_{20}$, а также временем $\tau$ между спин-системами.

Внешнее однородное магнитное поле, в котором находится магнетик, удем предполагать состоящим из двух частей — из постоянного поля $\mathbf{H}_0$

* Для парамагнетиков с чисто спиновым магнетизмом, как показано в работах , 3], изменение температуры решетки с временем сказывается только для низких темератур в области малых частот переменного магнитного поля.

и слабого периодического переменного поля $\mathbf{h}$, которые могут быть различ ориентированы:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(t), \quad \mathbf{h} = \mathbf{h}_0 \exp(j\omega t), \quad h_0 \ll H_0 = H_{0z}. \qquad ($$

Намагниченность каждой из спин-систем $\mathbf{M}_i$ $(i = 1, 2)$ также предст вим в виде

$$\mathbf{M}_i = \mathbf{M}_{0i} + \mathbf{m}_i(t), \quad \mathbf{m}_i = \mathbf{m}_{0i} \exp(j\omega t), \quad m_{0i} \ll M_{0i}. \qquad ($$

На магнитные моменты спин-систем действует, вообще говоря, внешнее поле $\mathbf{H}$, а некоторое эффективное поле $\mathbf{H}_i$, складывающееся внешнего поля, поля обменных сил, поля магнитной анизотропии и ра магничивающего поля образца. Поэтому

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{0i} + \mathbf{h}_i. \qquad ($$

Для магнитноизотропных образцов

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{H}_{0i} &= \mathbf{H}_0^* - \lambda_i \mathbf{M}_{0i} - \lambda \mathbf{M}_{0k}, \\ \mathbf{h}_i &= \mathbf{h}^* - \lambda_i \mathbf{m}_i - \lambda \mathbf{m}_k, \end{aligned}\right\} \qquad ($$

где $i$, $k = 1, 2$, причем $i \neq k$, а $\mathbf{H}_0^*$ и $\mathbf{h}^*$ отличаются от внешних поле учетом размагничивающего действия образца. Коэффициенты молекуляр ного поля $\lambda_i$ и $\lambda$, описывающие обменные взаимодействия внутри каждо из спин-систем и между ними, могут в различных конкретных случая иметь тот или иной знак.

Если считать разности температур между спин-системами $\vartheta_{ik} = T_i - T_k$ каждой из спин-систем и решеткой $\vartheta_{i0} = T_i - T_0$ малыми по сравнени с $T_0$, $T_1$, $T_2$, то тепло, переданное за время $dt$ от спин-системы к решетк и другой спин-системе,

$$\delta Q_i = \delta Q_{i0} + \delta Q_{ik} = \alpha_{i0} \vartheta_{i0} dt + \alpha_{ik} \vartheta_{ik} dt, \qquad (5$$

где $\alpha_{i0}$ и $\alpha_{ik}$ — коэффициенты внутренней теплопроводности между соот ветствующими подсистемами. Мы будем считать, что $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$.

Работа, совершаемая магнитным полем над $i$-той спин-системой, есл пренебрегать магнитострикционными эффектами, равна

$$\delta A = \mathbf{H}_i \, d\mathbf{M}_i. \qquad (6$$

Теперь первое начало термодинамики в применении к $i$-той спин системе примет вид

$$dU_i = \mathbf{H}_i d\mathbf{M}_i - \alpha_{i0} \vartheta_{i0} dt - \alpha_{ik} \vartheta_{ik} dt, \qquad (7$$

$$U_i = \Phi_i - T_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial T_i} + \mathbf{H}_i \mathbf{M}_i \qquad (8$$

внутренняя энергия спин-системы. Соотношение (8) справедливо дл неравновесных процессов, если только под $\Phi$ понимать неравновесны термодинамический потенциал.

2. В случае слабых переменных полей $h(t)$, когда $m_i(t)$ и разност температур $\vartheta_{i0}$, $\vartheta_{ik}$ малы, можно считать, что спин-системы находятся состояниях, близких к равновесному (для которого $\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{0i}$, $\mathbf{M}_i = \mathbf{M}_0$ $T_i = T_0$), и неравновесные функции переменных $\mathbf{h}$, $\vartheta_{i0}$, $\vartheta_{ik}$ и $\mathbf{m}_i$ разло жить в ряды, ограничиваясь линейным приближением по отношению этим переменным.

Следуя методу, развитому И. Г. Шапошниковым [1], для производной от намагниченности $\dot{\mathbf{M}}_i = \dot{\mathbf{m}}_i$ по времени получаем:

$$\dot{m}_i^s = -f_i(\varkappa_i m_i^s - \xi_i h_i^s + \beta_i^s \vartheta_{i0}), \quad s \equiv (x, y, z), \tag{9}$$

где

$$\varkappa_i = \left[\frac{\partial^2 \Phi_i}{(\partial M_i^z)^2}\right]_{M^z = M_{i0}}; \ \xi_i \equiv -\left[\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial M_i^z \partial H_i^z}\right]_{\substack{M_i^z = M_{i0} \\ H_i^z = H_{i0}}}; \quad \beta_i^s = \left[\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial M_i^s \, \partial T_i}\right]_{\substack{M_i^s = M_{i0} \\ T_i = T_0}}, \tag{10}$$

а $f_i = f_i(T_0, H_{0i})$ — функция, остающаяся неизвестной в рамках термодинамического метода. Учитывая (4), перепишем (9) в виде

$$\dot{m}_i^s + f_i(\varkappa_i + \xi_i \lambda_i) m_i^s + f_i \xi_i \lambda m_k^s + f_i \beta_i^s \vartheta_{i0} = f_i \xi_i h^s. \tag{11}$$

Используя соотношение (8) и принимая во внимание (4), из (7) в линейном приближении находим

$$\beta_i^s \dot{m}_i^s - \lambda_i q_i^s \dot{m}_i^s - \lambda q_i^s \dot{m}_i^s + q_i^s \dot{h}^s = \frac{\alpha_{i0}}{T_0} \vartheta_{i0} + \frac{\alpha_{ik}}{T_0} \vartheta_{ik} - \sigma_i \dot{\vartheta}_{i0}, \tag{12}$$

где

$$q_i^s \equiv \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial H_i^s \partial T_i}\right]_{\substack{H_i^s = H_{i0}^s \\ T_i = T_0}}, \quad \sigma_i = \left[\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial T_i^2}\right]_{T_i = T_0}, \tag{13}$$

а дважды встречающийся в произведении индекс $s$ обозначает суммирование.

До сих пор мы не учитывали гироскопических свойств магнитных моментов, т. е. рассматривали их как магнитные стрелки. Гироскопичность моментов можно учесть, представив себе, что все вычисления велись в системе координат, вращающейся около направления магнитного поля $\mathbf{H}_i$ с ларморовской частотой $\omega_i = |\gamma_i| \cdot H_i$. Для перехода в неподвижную систему координат, как известно, следует произвести замену

$$\dot{\mathbf{M}}_i^s \to \dot{\mathbf{M}}_i^s - \gamma_i [\mathbf{M}_i, \ \mathbf{H}_i]_s.$$

Теперь уравнение (11) запишется в форме

$$\dot{m}_i^s + f_i(\varkappa_i + \xi_i \lambda_i) m_i^s + f_i \xi_i \lambda m_k^s + f_i \beta_i^s \vartheta_{i0} = f_i \xi_i h^s + \gamma_i [\mathbf{M}_i, \ \mathbf{H}_i]_s. \tag{14}$$

Как будет показано ниже, все коэффициенты $q_i^s$ для парамагнетиков равны нулю. Можно показать, что и для ферромагнетиков $q_i^s$ также равны нулю*. Поэтому уравнение (12) принимает вид

$$\beta \dot{m}_i^s = \frac{\alpha_{i0}}{T_0} \vartheta_{i0} + \frac{\alpha_{ik}}{T_0} \vartheta_{ik} - \sigma_i \dot{\vartheta}_{i0} + \gamma_i [M_i, \ H_i]_z \cdot \beta_i. \tag{15}$$

Система восьми уравнений (14), (15) вместе с очевидным соотношением $\vartheta_{ik} = \vartheta_{i0} - \vartheta_{k0}$ определяет изменение намагниченностей $m_i^s$ спин-систем и температур $\vartheta_{i0}$ с временем.

3. Для определения времен релаксации, характеризующих магнетик, выясним, каким образом изменяются намагниченности $m_i$ спин-систем и

---

* Из (10) следует, что $\beta_i^x = \beta_i^y = 0$, $\beta_i^z = \beta_i$.

разности температур $\vartheta_{i0}$ после выключения магнитного поля. Чтоб выделить отдельные механизмы релаксации, рассмотрим четыре частны случая.

А. Если пренебречь взаимодействием между спин-системами, т. положить $\alpha_{ik}=0$, $\lambda=0$, то после выключения поля согласно (14) и (1 процесс установления равновесия описывается уравнениями:

$$\dot{m}_i^s + f_i(\varkappa_i + \xi_i\lambda_i)\, m_i^s + f_i\beta_i^s\vartheta_{i0} = 0, \qquad (1$$

$$\beta_i\dot{m}_i^z = \frac{\alpha_{i0}}{T_0}\vartheta_{i0} - \sigma_i\dot{\vartheta}_{i0}. \qquad (1$$

Для случая, когда $\alpha_{i0}$ настолько велики, что имеет место равновес между каждой из спин-систем и решеткой, мы, разделив (17) на $\alpha_{i0}$ положив $\alpha_{i0}\to\infty$, получаем $\vartheta_{i0}=0$. Теперь из (16) следует, что

$$\dot{m}_i^s + \frac{m_i^s}{\tau_{ii}} = 0,$$

где величина

$$\tau_{ii} = \frac{1}{f_i(\varkappa_i + \xi_i\lambda_i)} \qquad (1$$

имеет смысл «изотермического» времени внутриспиновой релаксации.

Б. Пусть теперь $\alpha_{i0}=0$, т. е. спин-системы не взаимодействую с решеткой. В этом случае уравнение (17) принимает вид:

$$\beta_i\dot{m}_i^z + \sigma_i\dot{\vartheta}_{i0} = 0. \qquad (1$$

Исключая $\vartheta_{i0}$ из (16) и (19), находим

$$\dot{m}_i^s + f_i\left(\varkappa_i + \xi_i\lambda_i - \frac{\beta_i^2}{\sigma_i}\right)m_i^s = 0,$$

или

$$\dot{m}_i^s + \frac{m_i^s}{\tau_{ii}^Q} = 0,$$

где величина

$$\tau_{ii}^Q = \frac{1}{f_i\left(\varkappa_i + \xi_i\lambda_i - \frac{\beta_i^2}{\sigma_i}\right)} \qquad (2$$

имеет смысл «адиабатического» времени внутриспиновой релаксаци Значения времен релаксации $\tau_{ii}$ и $\tau_{ii}^Q$ в рамках термодинамического м тода определяются с точностью до неопределенного множителя $f_i$.

Из (18) и (20) следует, что «изотермическое» и «адиабатическое» вр мена внутриспиновой релаксации связаны между собой соотношением

$$\tau_{ii} = \tau_{ii}^Q\left(1 - \frac{\beta_i^2}{\sigma_i(\varkappa_i + \xi_i\lambda_i)}\right), \qquad (2$$

не содержащим множителя $f_i$.

В. Для определения времени спин-решеточной релаксации представи себе, что внутриспиновая релаксация отсутствует, т. е. $\tau_{ii}=0$. Фо

мально это можно получить, полагая $f_i \to \infty$. Тогда, разделив уравнение (16) на $f_i$ и считая $f_i \to \infty$, имеем

$$m_i^s = -\beta_i \vartheta_{i0} / (\varkappa_i + \xi_i \lambda_i).$$

Теперь из (17) получаем уравнение, описывающее теплообмен $i$-той спин-системы с решеткой:

$$\dot{\vartheta}_{i0} + \frac{\vartheta_{i0}}{\tau_{i0}} = 0,$$

где величина

$$\tau_{i0} = \frac{T_0}{\alpha_{i0}} \cdot \frac{\beta_i^2 - \sigma_i(\varkappa_i + \xi_i\lambda_i)}{\varkappa_i + \xi_i\lambda_i} \tag{22}$$

имеет смысл времени спин-решеточной релаксации.

Г. Для определения времени релаксации между спин-системами представим себе, что обе спин-системы изолированы от решетки ($\alpha_{i0} = 0$). Теперь обмен теплом может происходить только между спин-системами, и уравнения (15) для обеих спин-систем в отсутствие поля примут вид

$$\left.\begin{aligned} \beta_1 \dot{m}_1^z &= \frac{\alpha_{12}}{T_0}\vartheta_{12} - \sigma_1\dot{\vartheta}_{10}, \\ \beta_2 \dot{m}_2^z &= \frac{\alpha_{21}}{T_0}\vartheta_{21} - \sigma_2\dot{\vartheta}_{20}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Будем далее считать, что обмен теплом между спин-системами не нарушает равновесия внутри каждой из них. Так как в этом случае внутриспиновая релаксация отсутствует, то из (14) получаем

$$\left.\begin{aligned} (\varkappa_1 + \xi_1\lambda_1)\, m_1^z + \xi_1\lambda_1 m_2^z + \beta_1\vartheta_{10} = 0, \\ (\varkappa_2 + \xi_2\lambda_2)\, m_2^z + \xi_2\lambda_2 m_1^z + \beta_2\vartheta_{20} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Исключив $m_1^z$ и $m_2^z$ из (23) и (24), найдем систему линейных однородных дифференциальных уравнений 1-го порядка для $\vartheta_{10}$ и $\vartheta_{20}$, решения которых ищем в виде

$$\vartheta_{10} = \vartheta_{10}^0 \exp(-t/\tau), \qquad \vartheta_{20} = \vartheta_{20}^0 \exp(-t/\tau),$$

где $\tau$ — время спин-спиновой релаксации. Из условия разрешимости системы после несложных, но громоздких вычислений находим выражение для $\tau$.

В случае парамагнетиков, когда можно пренебречь полями обменных сил ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = 0$),

$$\tau = \Pi_{12}\frac{T_0}{\alpha_{12}} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2} \cdot \frac{T_0}{\alpha_{12}}, \tag{25}$$

где

$$K_i = \frac{\beta_i^2 - \sigma_i\varkappa_i}{\varkappa_i} \quad (i = 1,2). \tag{26}$$

Сравнивая (22) при $\lambda_i = 0$ с (25), находим связь между временами спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций:

$$\tau_{i0} = \tau \cdot \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{10}}\left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right). \tag{27}$$

Нетрудно убедиться в том, что $K_1/K_2$ равно отношению теплоемкостей спин-систем при постоянном поле. Поэтому, как и следовало ожидать, всегда $\tau_{10} > \tau$.

4. Применим полученные выше результаты к парамагнитным веществам $(\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = 0)$, помещенным в магнитное поле. В этом случае $\mathbf{H}^* = \mathbf{H}_0$ и $\mathbf{h}^* = \mathbf{h}$, так как размагничивающим действием образца можно пренебречь.

Неравновесный термодинамический потенциал для $i$-той спин-системы в согласии с [1] запишем в форме

$$\Phi_i = -\frac{a_i}{2T} - \frac{TM_i^2}{2b_i} - (\mathbf{M}_i, \mathbf{H}_i + \mathscr{H}_{ik}), \tag{28}$$

где

$$\frac{a_i}{b_i} = \mathscr{H}_i^2, \qquad [c_i]_M = \frac{a_i}{T_0^2}; \tag{29}$$

здесь $\mathscr{H}_i$ — внутреннее поле, обусловленное магнитным взаимодействием внутри $i$-той спин-системы, $\mathscr{H}_{ik}$ — магнитное поле, созданное $k$-той спин-системой в $i$-той, а $[c_i]_M$ — теплоемкость спин-системы при постоянном намагничивании. Как следует из (28), коэффициенты $q_i^s$, определяемые соотношением (13), равны нулю.

Теперь уравнения (14) и (15), если принять во внимание (18), (22) и (25), примут вид

$$\left.\begin{aligned} \dot m_1^s + \frac{m_1^s}{\tau_{11}} + \frac{\beta_1^s}{\varkappa_1}\cdot\frac{\vartheta_{10}}{\tau_{11}} &= \frac{\xi_1}{\varkappa_1}\cdot\frac{h^s}{\tau_{11}} + \gamma_1[\mathbf{M}_1, \mathbf{H}]_s, \\ \dot m_2^s + \frac{m_2^s}{\tau_{22}} + \frac{\beta_2^s}{\varkappa_2}\cdot\frac{\vartheta_{20}}{\tau_{22}} &= \frac{\xi_2}{\varkappa_2}\cdot\frac{h^s}{\tau_{22}} + \gamma_2[\mathbf{M}_2, \mathbf{H}]_s, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

$$\left.\begin{aligned} \beta_1\dot m_1^z &= \frac{K_1}{\tau_{10}}\vartheta_{10} + \frac{\Pi_{12}}{\tau}\vartheta_{12} - \sigma_1\dot\vartheta_{10}, \\ \beta_2\dot m_2^z &= \frac{K_2}{\tau_{20}}\vartheta_{20} + \frac{\Pi_{12}}{\tau}\vartheta_{21} - \sigma_2\dot\vartheta_{20}, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

где учтено, что в (31): $[\mathbf{M}, \mathbf{H}]_z \approx [\mathbf{m}, \mathbf{h}]_z \approx 0$.

Исключая $\vartheta_{10}$, $\vartheta_{20}$ и $\vartheta_{12} = \vartheta_{10} - \vartheta_{20}$ из уравнений (30) и (31), получаем уравнения для переменных составляющих $m_1^z$ и $m_2^z$ намагниченностей обеих спин-систем:

$$\begin{gathered} B_1\ddot m_1^z + A_1\dot m_1^z + D_1 m_1^z - \frac{\chi_{01}}{\chi_{02}}\cdot\frac{\Pi_{12}}{K_1}\cdot\frac{\tau_{22}}{\tau_{11}}\cdot\frac{\dot m_2^z}{\tau} - \frac{\chi_{01}}{\chi_{02}}\cdot\frac{\Pi_{12}}{K_1}\cdot\frac{m_2^z}{\tau_{11}\tau} = B_1\frac{\chi_{01}}{\tau_{11}}\dot h^z + \\ + \frac{\chi_{01}}{\tau_{11}\tau_{10}}h^z + B_1\gamma_1[\dot{\mathbf{M}}_1, \mathbf{H}]_z + B_1\gamma_1[\mathbf{M}_1\dot{\mathbf{H}}]_z + D_1\tau_{11}\gamma_1[\mathbf{M}_1, \mathbf{H}]_z - \\ - \frac{\chi_{01}}{\chi_{02}}\cdot\frac{\Pi_{12}}{K_1}\cdot\frac{\tau_{22}}{\tau_{11}}\cdot\frac{\gamma_2}{\tau}[\mathbf{M}_2, \mathbf{H}]_z, \end{gathered} \tag{32}$$

$$\begin{gathered} B_2\ddot m_2^z + A_2\dot m_2^z + D_2 m_2^z - \frac{\chi_{02}}{\chi_{01}}\cdot\frac{\Pi_{12}}{K_2}\cdot\frac{\tau_{11}}{\tau_{22}}\cdot\frac{\dot m_1^z}{\tau} - \frac{\chi_{02}}{\chi_{01}}\cdot\frac{\Pi_{12}}{K_2}\cdot\frac{m_1^z}{\tau_{22}\tau} = B_2\frac{\chi_{02}}{\tau_{22}}\dot h^z + \\ + \frac{\chi_{02}}{\tau_{22}\tau_{20}}h^z + B_2\gamma_2[\dot{\mathbf{M}}_2, \mathbf{H}]_z + B_2\gamma_2[\mathbf{M}_2, \dot{\mathbf{H}}]_z + D_2\tau_{22}\gamma_2[\mathbf{M}_2, \mathbf{H}]_z - \\ - \frac{\chi_{02}}{\chi_{01}}\cdot\frac{\Pi_{12}}{K_2}\cdot\frac{\tau_{11}}{\tau_{22}}\cdot\frac{\gamma_1}{\tau}[\mathbf{M}_1, \mathbf{H}]_z, \end{gathered} \tag{33}$$

где введены обозначения

$$B_i = -\frac{\sigma_i}{K_i} = \frac{1}{1+\frac{H_0^2}{\varkappa_i^2}}, \quad \chi_{0i} = \frac{1}{x_i} = \frac{b_i}{T_0} \qquad (i=1,2). \tag{34}$$

$$A_i = \frac{1}{\tau_{ii}} + \frac{1}{\tau_{i0}} + \frac{\Pi_{ik}}{K_i}\cdot\frac{1}{\tau}, \quad D_i = \frac{1}{\tau_{ii}}\left(\frac{1}{\tau_{i0}} + \frac{\Pi_{ik}}{K_i}\cdot\frac{1}{\tau}\right). \tag{35}$$

Нетрудно убедиться в том, что уравнения (32) и (33) справедливы и для полной намагниченности каждой из спин-систем.

В рассматриваемом случае для времен релаксации (18), (22) и (25) согласно (28) имеем

$$\tau_{ii} = \frac{\chi_{0i}}{f_i}; \quad \tau_{i0} = \frac{a_i + b_i H_0^2}{\alpha_{i0} T_0^2} = \frac{[C_i]_H}{\alpha_{i0}}; \qquad \tau = \frac{[C_1]_H\cdot[C_2]_H}{[C_1]_H + [C_2]_H}\cdot\frac{1}{\alpha_{12}}. \tag{36}$$

Заметим, что

$$\frac{\Pi_{12}}{K_1} = \frac{1}{1+\frac{\chi_{01}(H_0^2+\varkappa_1^2)}{\chi_{02}(H_0^2+\varkappa_2^2)}}; \quad \frac{\Pi_{12}}{K_2} = \frac{1}{1+\frac{\chi_{02}(H_0^2+\varkappa_2^2)}{\chi_{01}(H_0^2+\varkappa_1^2)}}. \tag{37}$$

Если поля $\mathbf{H}_0$ и $\mathbf{h}(t)$ параллельны, то уравнения (32) и (33) сильно упрощаются, так как все члены, содержащие векторное произведение, выпадают.

5. Обсудим некоторые особенности поведения таких парамагнетиков, намагниченность которых обусловлена одной спин-системой. В этом случае, полагая $\frac{1}{\tau} = 0$ и отбрасывая индекс $i$ у величин $B_i$ и $\chi_{0i}$, из (32) получаем

$$B\ddot{m} + \left(\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{10}}\right)\dot{m} + \frac{m}{\tau_{11}\tau_{10}} = B\frac{\chi_0}{\tau_{11}}\dot{h} + \frac{\chi_0}{\tau_{11}\tau_{10}}h. \tag{38}$$

Вспоминая, что $M = M_0 + m$ и $H = H_0 + h$, находим

$$B\ddot{M} + \left(\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{10}}\right)\dot{M} + \frac{M}{\tau_{11}\tau_{10}} = B\frac{\chi_0}{\tau_{11}}\dot{H} + \frac{\chi_0}{\tau_{11}\tau_{10}}H. \tag{39}$$

Рассмотрим процесс установления равновесия в такой системе при выключении постоянного внешнего поля ($H = H_0 = 0$ для $t > 0$). Будем считать, что при $t = 0 \quad M = M_0$. Тогда

$$M = M_0 \exp(-t/T)\cdot \operatorname{ch}\Omega t, \tag{40}$$

где

$$\frac{2}{T} = \frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{10}}; \quad \Omega = \frac{1}{T}\sqrt{1 - \frac{\tau_{11}\tau_{10}}{\left(\frac{\tau_{11}+\tau_{10}}{2}\right)^2}}.$$

Формула (40) описывает релаксационный процесс установления равновесия в «односпиновом» парамагнетике. При любых значениях $\tau_{11}$ и $\tau_{10}$ величина $\Omega^2 > 0$, а $\Omega T < 1$.

Выражению (40) можно придать следующий вид:

$$M = \frac{M_0}{2}\left(e^{-t/\tau_{11}} + e^{-t/\tau_{10}}\right).$$

При наличии постоянного подмагничивающего поля $H_0$ и направле[нного] параллельно ему переменного поля $h = h_0 \exp(j\omega t)$ уравнение (3[…]) имеет решение

$$m = \chi h \equiv (\chi' - j\chi'') h,$$

где

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{1 + B\tau_{10}^2 \omega^2}{(1 - B\tau_{10}\tau_{11}\omega^2)^2 + (\tau_{10} + \tau_{11})^2 \omega^2}, \tag{41}$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = -\frac{[\tau_{11} + (1 - B)\tau_{10}]\omega + B^2\tau_{11}\tau_{10}^2\omega^3}{(1 - B\tau_{10}\tau_{11}\omega^2)^2 + (\tau_{10} + \tau_{11})^2\omega^2}. \tag{42}$$

В литературе по парамагнитной релаксации обычно используетс[я] обозначение $F = 1 - B$. Формулы (41) и (42), как и следовало ожидать, полностью совпадают с выражениями для $\chi'$ и $\chi''$, полученными в рабо[]тах [1], где рассматривалась аналогичная задача.

6. Для парамагнетиков, магнитные свойства которых определяютс[я] двумя системами спинов, в параллельных полях $H_0$ и $h_0 \exp(j\omega t)$, пола[]гая в уравнениях (32) и (33)

$$m_i = m_{0i} \exp(j\omega t),$$

находим

$$(D_1 - B_1\omega^2 + j\omega A_1) m_{01} - \frac{\chi_{01}}{\chi_{02}} \cdot \frac{\Pi_{12}}{K_1}(1 + j\omega\tau_{22})\frac{m_{02}}{\tau_{11}\tau} = \frac{\chi_{01}}{\tau_{11}\tau_{10}}(1 + jB_1\omega\tau_{10}) h_0,$$

$$-\frac{\chi_{02}}{\chi_{01}} \cdot \frac{\Pi_{12}}{K_2}(1 + j\omega\tau_{11})\frac{m_{01}}{\tau_{22}\tau} + (D_2 - B_2\omega^2 + j\omega A_2) m_{02} = \frac{\chi_{02}}{\tau_{22}\tau_{20}}(1 + jB_2\omega\tau_{20}) h_0. \tag{43}$$

Решая систему (43) для намагниченностей $m_{01}$ и $m_{02}$, получаем

$$m_{01} = \chi_1 h_0, \quad m_{02} = \chi_2 h_0,$$

где

$$\left.\begin{aligned}
\chi_1 &= \frac{\frac{\chi_{01}}{\tau_{11}\tau_{10}}(1 + jB_1\omega\tau_{10})(D_2 - B_2\omega^2 + j\omega A_2) + \chi_{01}\frac{\Pi_{12}}{K_1}}{(D_1 - B_1\omega^2 + j\omega A_1)(D_2 - B_2\omega^2 + j\omega A_2) - \frac{\Pi_{12}^2}{K_1K_2}} \times \\
&\quad \times \frac{\frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}\tau_{20}\tau}(1 + jB_2\omega\tau_{20})(1 + j\omega\tau_{22})}{\frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}\tau^2}(1 + j\omega\tau_{11})(1 + j\omega\tau_{22})}, \\
\chi_2 &= \frac{\frac{\chi_{02}}{\tau_{22}\tau_{20}}(1 + jB_2\omega\tau_{20})(D_1 - B_1\omega^2 + j\omega A_1) + \chi_{02}\frac{\Pi_{12}}{K_2}}{(D_1 - B_1\omega^2 + j\omega A_1)(D_2 - B_2\omega^2 + i\omega A_2) - \frac{\Pi_{12}^2}{K_1K_2}} \times \\
&\quad \times \frac{\frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}\tau_{10}\tau}(1 + jB_1\omega\tau_{10})(1 + j\omega\tau_{11})}{\frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}\tau^2}(1 + j\omega\tau_{11})(1 + j\omega\tau_{22})}.
\end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Выражения (44) можно упростить, учтя, что $\tau_{ii} \ll \tau \ll \tau_{i0}$.

В случае сильных постоянных полей, когда $H_0 \gg \mathscr{H}_i$, для полной восприимчивости парамагнетика $\chi = \chi_1 + \chi_2$ имеем

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{\frac{1}{\tau_{10}\tau_{20}} + \frac{1}{\tau\tau^*} + i\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau^*}\right)\omega}{\frac{1}{\tau_{10}\tau_{20}} + \frac{1}{\tau\tau^*} - \frac{\omega^2}{\tau_{11}\tau_{22}} + i\omega\left(\frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau}\right)}, \tag{45}$$

здесь

$$\frac{\chi_{01}}{\tau_{10}} + \frac{\chi_{02}}{\tau_{20}} = \frac{\chi_0}{\tau^*}, \quad \frac{\chi_{01}}{\tau_{11}} + \frac{\chi_{02}}{\tau_{12}} = \frac{\chi_0}{\tau_{12}}, \tag{46}$$

а $\chi_0 = \chi_{01} + \chi_{02}$ — полная статическая восприимчивость парамагнетика. Если же постоянное поле $H_0$ настолько мало, что $H_0 \ll \mathscr{H}_i$, то

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{\frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}\tau_{10}\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}T_{12}\tau} - \frac{\omega^2}{\tau_{12}}\left(\frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau}\right) - \frac{\omega^2}{\tau_{11}\tau_{22}} + i\frac{\omega}{\tau_{11}\tau_{22}}}{\frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}\tau_{10}\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{11}\tau_{22}T_{12}\tau} - \frac{\omega^2}{\tau_{11}\tau_{22}} + i\frac{\omega}{\tau_{11}\tau_{22}}\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{20}}\right) - i\omega^3} \times$$

$$\times \frac{\left(\frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau}\right) + i\frac{\omega}{\tau_{12}}\left(\frac{1}{T_{12}\tau} - \omega^2\right)}{\left(\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{22}} + \frac{1}{\tau}\right)}, \tag{47}$$

где величина $\tau_{12}$ определяется из (46), а

$$\frac{1}{T_{12}} = \frac{\Pi_{12}}{K_1} \cdot \frac{1}{\tau_{10}} + \frac{\Pi_{12}}{K_2} \cdot \frac{1}{\tau_{20}}. \tag{48}$$

В случае $\tau \to \infty$ решения (45) и (47) описывают парамагнетик, содержащий две невзаимодействующие между собой системы спинов, которые обмениваются теплом только с решеткой.

7. Пусть теперь периодическое поле: $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 \exp(j\omega t)$ и постоянное поле $\mathbf{H}_0 \equiv \{0, 0, H_z\}$ взаимно перпендикулярны. В случае парамагнитной системы для коэффициентов $\beta_i^s$ из (10) и (28) получаем

$$\beta_i^x = 0, \quad \beta_i^y = 0, \quad \beta_i^z = \frac{H_0}{T_0}.$$

Теперь уравнения (30) для поперечных составляющих переменной части намагниченности дают

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{m}}_1 + \frac{\mathbf{m}_1}{\tau_{11}} &= \chi_{01}\mathbf{h} + \gamma_1[\mathbf{M}_1, \mathbf{H}], \\ \dot{\mathbf{m}}_2 + \frac{\mathbf{m}_2}{\tau_{22}} &= \frac{\chi_{02}}{\tau_{22}}\mathbf{h} + \gamma_2[\mathbf{M}_2, \mathbf{H}], \end{aligned} \tag{49}$$

где $\mathbf{m} \equiv (m_x, m_y)$, $\mathbf{h} \equiv (h_x, h_y)$. Уравнения для $z$-составляющих $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$ получаются из (32) и (33).

Замечательно, что для парамагнетиков в уравнения (49) явно не входят времена спин-решеточной ($\tau_{i0}$) и спин-спиновой релаксации ($\tau$). Так как в уравнения (49) входят $z$-компоненты $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, определяемые уравнениями, явно содержащими $\tau_{i0}$ и $\tau$, то поэтому поперечные составляющие намагниченностей $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$ зависят от $\tau_{i0}$ и $\tau$, но лишь во втором приближении. Время $\tau$ непосредственно войдет в уравнения (49) только в том случае, если учесть поле обменных сил ($\lambda \neq 0$).

Можно показать, что при некоторых предположениях уравнения (49) сохраняют свой вид и для ферромагнитных веществ.

Пренебрегая $m_z$ по сравнению с $M_0$, можно уравнения (49) решить в первом приближении независимо от уравнений для продольных намагниченностей спин-систем. Теперь

$$\mathbf{m}_i = \chi_i\mathbf{h} + j[\mathbf{g}_i\mathbf{h}] \quad (t = 1, 2) \tag{50}$$

где

$$\chi_i = \chi_0 \frac{1 + j\omega\tau_{ii} + \omega_i^2 \tau_{ii}^2}{(1 + j\omega\tau_{ii})^2 + \omega_i^2 \tau_{ii}^2}, \tag{51}$$

$$g_i = \chi_{0i} \frac{\gamma_i \omega\tau_{ii}^2}{(1 + j\omega\tau_{ii})^2 + \omega_i^2 \tau_{ii}^2} H_0; \tag{52}$$

здесь $\chi_0$ — комплексные восприимчивости, а $g_i$ — комплексные векторы гирации обеих спин-систем.

Полная восприимчивость и вектор гирации парамагнетика

$$\chi = \chi_1 + \chi_2, \quad g = g_1 + g_2. \tag{53}$$

Разделяя $\chi_i$ и $g_i$ на вещественные и мнимые части

$$\chi_i = \chi_i' - j\chi_i'', \quad g_i = \rho_i' - j\rho_i'',$$

получаем

$$\frac{\chi_i'}{\chi_0} = \frac{(1 + \tau_{ii}^2 \omega_i^2)^2 + (1 - \tau_{ii}^2 \omega^2) \tau_{ii}^2 \omega^2}{[1 + \tau_{ii}^2 (\omega_i^2 - \omega^2)]^2 + 4\tau_{ii}^2 \omega^2}, \tag{54}$$

$$\frac{\chi_i''}{\chi_0} = \frac{[1 + \tau_{ii}^2 (\omega_i^2 + \omega^2)] \tau_{ii} \omega}{[1 + \tau_{ii}^2 (\omega_i^2 - \omega^2)]^2 + 4\tau_{ii}^2 \omega^2}, \tag{55}$$

$$\rho_i' = \chi_{0i} \frac{[1 + \tau_{ii}^2 (\omega_i^2 - \omega^2)] \gamma_i \tau_{ii}^2 \omega}{[1 + \tau_{ii}^2 (\omega_i^2 - \omega^2)]^2 + 4\tau_{ii}^2 \omega^2} H_0, \tag{56}$$

$$\rho_i'' = \chi_{0i} \frac{2\gamma_i \tau_{ii}^3 \omega^2}{[1 + \tau_{ii}^2 (\omega_i^2 - \omega^2)]^2 + 4\tau_{ii}^2 \omega^2} H_0. \tag{57}$$

Величины $\chi_i'$, $\chi_i''$, $\rho_i'$ и $\rho_i''$ определяют магнитные и магнитно-гиротропные свойства парамагнетика.

В случае «односпиновой» системы для поперечных составляющих переменной части намагниченности, как ясно из сказанного выше, следует взять одно из уравнений (49). Уравнение же для $z$-составляющей в этом случае мы получаем из (32) при $\tau \to \infty$:

$$B\ddot{m}_z + \left(\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{10}}\right)\dot{m}_z + \frac{1}{\tau_{11}\tau_{10}} \dot{m}_z = B\gamma_1 [\dot{\mathbf{M}}, \mathbf{H}]_z +$$

$$+ B\gamma_1 [\mathbf{M}, \dot{\mathbf{H}}]_z + \frac{1}{\tau_{10}} \gamma_1 [\mathbf{M}, \mathbf{H}]_z, \tag{58}$$

где $B$ определяется соотношением (34). Приближенное решение уравнения (58) можно получить, используя для $m_x$ и $m_y$ одно из решений (50). Это дает

$$m_z = -\chi_0 \frac{\tau_{11}^4 \omega^2 \omega_1^2}{[1 + \tau_{11}^2 (\omega_1^2 - \omega^2)]^2 + 4\tau_{11}^2 \omega^2} \cdot \frac{h^2}{H_0}. \tag{59}$$

Сравним уравнения (49) для поперечных составляющих намагниченности с уравнениями Ландау — Лифшица и Блоха. Уравнение Ландау — Лифшица:

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma [\mathbf{M}, \mathbf{H}] - \frac{\lambda_0}{M^2} [\mathbf{M}, [\mathbf{M}, \mathbf{H}]]$$

в случае сильного постоянного поля $H_0 = H_z$, когда можно считать $M_z \approx M_0 = \chi_0 H_0$, а $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m}$, мы можем, полагая $\frac{1}{\tau_1} = \frac{\lambda_0}{\chi_0}$, переписать в форме

$$\dot{\mathbf{m}} + \frac{\mathbf{m}}{\tau_1} = \frac{\chi_0}{\tau_1} \mathbf{h} + \gamma [\mathbf{M}, \mathbf{H}], \tag{60}$$

где $\mathbf{m} \equiv (m_x, m_y)$.

Сравнивая (60) с уравнениями (49), видим, что они совпадают, если под $\tau_1$ понимать время внутриспиновой релаксации. Уравнение Ландау—Лифшица для продольной составляющей намагниченности

$$\mathbf{m}_z = \gamma [\mathbf{M}, \mathbf{H}]_z$$

существенным образом отличается от уравнения (58).

Уравнения (49) отличаются от уравнений Блоха, используемых в теории ядерной индукции

$$\dot{M}_{x,y} = \gamma [\mathbf{M}, \mathbf{H}]_{x,y} - \frac{M_{xy}}{T_2}, \quad \dot{M}_z = \gamma [\mathbf{M}, \mathbf{H}]_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \tag{61}$$

В уравнениях Блоха для поперечных составляющих намагниченности отсутствуют члены, пропорциональные напряженности переменного поля, имеющиеся как в уравнениях (49), так и в уравнениях (60). Уравнение (58) для продольной составляющей намагниченности $M_z = M_0 + m_z$ только для частот $\omega^2 \tau_{11} \tau_{10} \gg 1$ переходит в уравнение, совпадающее по форме с соответствующим уравнением Блоха.

Заметим, что продольным временем релаксации в нашем случае является не спин-решеточное время релаксации, а время $T$, являющееся комбинацией времен $\tau_{11}$ и $\tau_{10}$:

$$\frac{2}{T} = \frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{10}}.$$

Применение теории к ферромагнитным веществам будет опубликовано в другом месте.

Уральский политехнический институт и
Свердловский медицинский институт

### Цитированная литература

1. Шапошников И. Г., ЖЭТФ, 17, 824 (1947); 18, 533 (1948); 19, 225, 577 (1949).
2. Casimir H., du Pré F., Physica, 5, 507 (1938).
3. Хлебопрос Ш. З., ДАН Узб. ССР, *11*, 8 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

С. А. АЛЬТШУЛЕР, М. М. ЗАРИПОВ и Л. Я. ШЕКУН

# РЕЗОНАНСНОЕ ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В НЕКОТОРЫХ СОЛЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. В работах одного из авторов [1, 2] была рассмотрена теория парамагнитного резонанса под влиянием ультразвука. Если обычный парамагнитный резонанс наблюдают в двух скрещенных магнитных полях (сильном статическом и слабом осциллирующем), то здесь вместо переменного магнитного поля используется ультразвук. Природа механизма, осуществляющего резонансное поглощение ультразвука, та же, что и природа механизма парамагнитной решеточной релаксации, обусловленной однофононными процессами: в обоих случаях обмен энергией между спин-системой и колебаниями решетки происходит благодаря спин-решеточному взаимодействию, имеющему место, когда выполняется обычное резонансное условие — интервал между магнитными подуровнями энергетического спектра равен энергии фонона. Оценка величины эффекта акустического парамагнитного резонанса может быть произведена по следующей формуле для коэффициента поглощения ультразвука (см. формулы (1), (4) и (5) в работе [2]):

$$\sigma = \frac{4\pi^2 N \nu^2}{\rho \nu_{1/2} v^3 kT} \left| F_{\alpha\beta} \right|^2; \tag{1}$$

здесь $\rho$ — плотность парамагнетика, $T$ — его температура, $v$ — скорость распространения в нем звука, $N$ — число магнитных частиц в единице объема, $\nu_{1/2}$ — полуширина линии поглощения, $\nu$ — частота ультразвука. Через $\alpha$ и $\beta$ обозначены магнитные подуровни, переходы между которыми и служат причиной эффекта; через $F_{\alpha\beta}$ обозначен матричный элемент оператора, входящего в выражение для энергии спин-решеточного взаимодействия, имеющий значение

$$F_{\alpha\beta} = \sum r^2 \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\alpha\beta}, \tag{2}$$

где $U$ — энергия взаимодействия рассматриваемого магнитного атома с ближайшей частицей, $r$ — расстояние между данными частицами, $x$ — проекция $r$ на направление распространения звука. Суммирование здесь производится по ближайшим частицам. Таким образом, вычисление коэффициента поглощения $\sigma$ для различных веществ сводится к расчету матричных элементов $F_{\alpha\beta}$. Эти расчеты были проведены в [1, 2] для типичных солей редкоземельных элементов, элементов группы железа и для редкоземельных металлов. При этом предполагалось, что спин-решеточное взаимодействие возникает благодаря модуляции колебаниями решетки электрического поля кристалла. Был также рассмотрен случай магнитных и обменных взаимодействий. Оказалось, что весьма большой эффект можно ожидать в веществах, содержащих редкоземельные ионы с четным числом электронов. Была произведена оценка эффекта ядерного акустического магнитного резонанса. Выяснилось, что в твердых диэлектриках эффект, обусловленный квадрупольными взаимодействиями, примерно в $10^6$ раз больше эффекта, вызываемого магнитными дипольными связями.

Ряд интересных заключений может быть сделан из сравнения акустического эффекта с обычным магнитным резонансом. В частности, было

установлено, что, как правило, коэффициент резонансного парамагнитного поглощения ультразвука намного больше коэффициента поглощения радиочастотного поля.

Однако меньшая чувствительность ультразвуковых установок, а главное, сложность получения ультразвука высоких частот делают наблюдение акустического эффекта затруднительным. Поэтому наряду с прямыми методами экспериментального изучения эффекта целесообразно использовать косвенные приемы. Одним из таких методов является насыщение обычного парамагнитного резонанса при помощи ультразвука. Как раз таким методом недавно Проктор и Танттила [3] экспериментально изучили квадрупольный акустический резонанс в монокристалле $NaClO_3$. Интенсивность линии поглощения радиочастотного поля после наложения ультразвука резонансной частоты уменьшается на 20%.

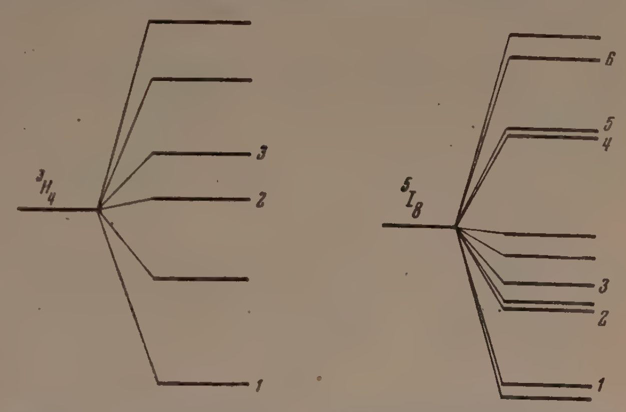



Рис. 1. Схема расщепления основного терма $Pr^{3+}$ в этилсульфате

Рис. 2. Схема расщепления основного терма $Ho^{3+}$ в этилсульфате

В данной работе мы детально рассмотрим резонансное поглощение ультразвука в некоторых солях редкоземельных элементов. Выбор редкоземельных солей объясняется следующими причинами: 1) акустический эффект в этих веществах очень велик, поэтому выяснение относительной величины эффекта для различных элементов представляет несомненный интерес; 2)до сих пор не найдено эффективных методов исследования спин-решеточного взаимодействия в соединениях редкоземельных элементов; метод акустического резонанса может оказаться для этой цели весьма удобным; 3) в солях редкоземельных элементов можно ожидать большого эффекта для переходов между сверхтонкими подуровнями синглетных электронных состояний.

2. Благодаря работам оксфордской группы физиков [4] экспериментально и теоретически изучен парамагнитный резонанс в редкоземельных этилсульфатах. Поэтому мы прежде всего остановимся на этих веществах. Начнем с рассмотрения элементов, трехзарядные ионы которых содержат четное число электронов. Основной уровень такого иона в этилсульфате расщепляется на синглеты и дублеты.

Уровни энергии и волновые функции были найдены нами обычными методами [5].

Для примера приведем схему расщепления основных уровней ионов $Pr^{3+}$ и $Ho^{3+}$ (рис. 1 и 2). Интервал между штарковскими подуровнями имеет порядок $10 \div 100$ см$^{-1}$. Основной уровень $Eu^{3+}$ не расщепляется, так как квантовое число полного момента вращения иона $J = 0$; поэтому мы рассчитали расщепление ближайшего возбужденного состояния $^7F_1$.

Все расчеты относятся к электрическому полю тригональной симметрии. В силу эффекта Яна — Теллера реальная симметрия полей будет ниже расчетной и каждый из дублетов будет расщеплен, но эти расщепления не велики по сравнению с зеемановскими расщеплениями в обычно используемых магнитных полях. Измерения показали [6], что обусловленное эффектом Яна — Теллера расщепление основного дублета $Pr^{3+}$ в этилсульфате составляет около 0,04 см$^{-1}$.

Коэффициенты поглощения ультразвука для продольных волн $\sigma_l$, вы-

численные по формуле (1) и выраженные в относительных единицах, сведены в таблицу. Коэффициент поглощения поперечных звуковых волн, $\sigma_t$, связан с $\sigma_l$ соотношением $4\sigma_l = 9\sigma_l$.

При расчетах матричных элементов $F_{\alpha\beta}$ нами были использованы результаты, полученные Л. Я. Шекуном [7].

**Значения коэффициентов поглощения ультразвука для продольных волн в этилсульфатах редкоземельных элементов, вычисленные по формуле (1)**

| Ион | № дублета | Энергия*, см$^{-1}$ | $\sigma_l/\nu^2$ | Ион | № дублета | Энергия*, см$^{-1}$ | $\sigma_l/\nu^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Pr^{3+}$ | 1 | 0 | 1,0 | $Ho^{3+}$ | 1 | 4 | 4,3 |
| | 2 | 170 | 5,2 | | 2 | 47 | 9,3 |
| | 3 | 212 | 1,0 | | 3 | 60 | 88,3 |
| $Eu^{3+}$ | 1 | 270 | 471,0 | | 4 | 139 | 0,0 |
| | | | | | 5 | 141 | 0,9 |
| $Tb^{3+}$ | 1 | 7 | 2,2 | | 6 | 197 | 88,3 |
| | 2 | 24 | 6,2 | $Tm^{3+}$ | 1 | 14 | 3,3 |
| | 3 | 26 | 35,8 | | 2 | 26 | 7,1 |
| | 4 | 50 | 6,2 | | 3 | 98 | 29,1 |
| | | | | | 4 | 129 | 7,9 |

Коэффициенты $\sigma$ вычислены для случая, когда звук распространяется перпендикулярно к оси кристалла; когда звук распространяется вдоль оси кристалла, $\sigma = 0$ для всех дублетов. Начальные (обусловленные эффектом Яна — Теллера) расщепления дублетов заставляют вести опыты с ультразвуком, имеющим частоту не меньше $10^8$—$10^9$ Hz. Включение магнитного поля увеличивает расщепление дублетов. Если энергия фонона будет немного меньше, чем расщепление Яна — Теллера, то, хотя резонансного пика не будет, $\sigma$ все же будет зависеть от поля, монотонно уменьшаясь с возрастанием $H$. Необходимо отметить, что магнитное поле, перпендикулярное к оси кристалла, сдвигает подуровни дублета гораздо слабее, чем поле, параллельное оси, так как $g_\perp$ для всех дублетов равно нулю (квадратичный зееман-эффект).

Из таблицы видно, что наибольшее поглощение будет давать европий в возбужденном состоянии**. Затем идут гольмий, тербий и тулий (основное состояние).

Попытаемся оценить абсолютную величину поглощения. Проделаем это для основного дублета $Pr^{3+}$, воспользовавшись формулой (1). Матричный элемент $F_{\alpha\beta} \approx 2500$ см$^{-1}$ (см. [7]). Можно считать, что в неразбавленном редкоземельном этилсульфате концентрация магнитных ионов $N = 3 \cdot 10^{21}$. При $T = 20°$ K (обычная температура опытов по резонансу в редкоземельных солях) $\nu_{1/2} = 8{,}4 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$. Тогда, считая, что $\rho = 3{,}5$ г см$^{-3}$ и $v = 2{,}3 \cdot 10^5$ см сек$^{-1}$, получим $\sigma = 8{,}4 \cdot 10^{-15}\nu^2$ см$^{-1}$. Таким образом, даже на частоте около $10^7$ Hz поглощение звука будет заметным.

Кроме этилсульфата, довольно подробно были изучены двойные нитраты редких земель. Опыты показали, что основной уровень в двойном нитрате празеодима является дублетом. Собственные функции близки к таковым в этилсульфате. Поэтому $\sigma$ будут того же порядка, что и в этилсульфате.

Следует кратко остановиться на редкоземельных ионах с нечетным числом электронов. Здесь матричный элемент от $F$ появляется лишь во втором приближении по магнитному полю, так как дублеты крамерсовы. Вероятность поглощения будет умножаться на $(g\beta H / \Delta)^2$, где $\Delta$ — расщепление в кристаллическом поле, $\beta$ — магнетон Бора, $g$ — $g$-фактор. Здесь

* Энергия самого нижнего уровня принята за нуль.

** Следует иметь в виду, что при низких температурах, которыми приходится пользоваться при измерениях парамагнитного резонанса ([1], стр. 45), заселенность возбужденного уровня будет незначительной.

для поглощения ультразвука присутствие магнитного поля необходимо, тогда как в случае ионов с четным числом электронов роль магнитного поля сводится лишь к изменению расстояния между подуровнями. Если взять $\Delta = 170$ см$^{-1}$ (расстояние между низкими дублетами в этилсульфате неодима), то при $T = 20°$ К $\sigma = 3 \cdot 10^{-39}$, $\nu^4$ см$^{-1}$, $h\nu = g\beta H$. Мы видим, что здесь зависимость от частоты гораздо сильнее, чем для ионов с четным числом электронов. Поглощение будет сильно возрастать, если имеются близкие штарковские подуровни. Так, например, известно, что в этилсульфате церия два нижних дублета разделены интервалом всего лишь 3 см$^{-1}$, и мы получим $\sigma = 10^{35}$ $\nu^4$ см$^{-1}$ ($T = 20°$ К).

3. Как уже отмечалось, состояние иона, характеризующееся целым $J$, расщепляется в электрическом поле на синглеты и дублеты. Из предыдущего видно, что благодаря наличию расщепления Яна — Теллера экспериментальное наблюдение резонансного поглощения ультразвука на дублетных уровнях затруднительно, так как требуемые частоты — порядка $10^8$—$10^9$ Hz.

Однако имеется возможность изучать поглощение ультразвука на более низких частотах. Для этого обратимся к рассмотрению поглощения ультразвука на одиночных электронных уровнях энергии. Примем во внимание, что каждый одиночный электронный уровень энергии вырожден по состоянию ядерного спина. Магнетизм атома, находящегося в таком состоянии, в первом приближении будет чисто ядерным. Во втором приближении, благодаря влиянию остальных электронных уровней энергии (через электронно-ядерное взаимодействие и постоянное магнитное поле), магнитный момент атома не будет только ядерным. Величина магнитного момента $\mu$ зависит от константы сверхтонкой структуры и от расстояния между электронными уровнями энергии. Порядок величины $\mu$ может быть получен из выражения

$$\mu \approx A\beta/\Delta.$$

Отсюда следует, что магнитный момент имеет промежуточную между ядерными и электронными значениями величину.

Таким образом, как по положению резонансных линий, так и по их интенсивности эффект резонансного парамагнитного поглощения, обусловленный переходами между подуровнями сверхтонкой структуры, будет по величине промежуточным между явлениями электронного и ядерного парамагнитного резонанса. Этот вопрос подробно рассмотрен М. М. Зариповым [5]; им показано, что в случае, когда постоянное магнитное поле направлено вдоль оси $Z$ (оси кристалла), уровни энергии сверхтонкой структуры описываются следующим спиновым гамильтонианом:

$$H_c = aI^2 + b\beta HI_z + P\left[I_z - \frac{1}{3} I(I+1)\right] - \gamma\beta_N HI_z^2, \qquad (3)$$

где $a$, $b$ — константы, зависящие от $A$ и $\Delta$, $P$ — константа квадрупольного взаимодействия, $I$ — спин ядра.

Отметим, что вывод спинового гамильтониана для расчета констант сверхтонкой структуры проводится так же, как и для ионов группы железа, нижний штарковский уровень которых одиночный. Определяя обычным путем собственные значения (3), получим в отсутствие постоянного магитного поля $I + 1/2$ дублетов, интервалы между которыми в среднем имеют порядок 0,001 см$^{-1}$. Из этого вытекает, что, если ультразвук должен поглощаться вследствие переходов между компонентами сверхтонкой структуры, то для экспериментального обнаружения эффекта можно воспользоваться частотами порядка $10^7$ Hz.

Для расчета резонансного поглощения ультразвука, как было отмечено выше, необходимо вычислить матричные элементы $F_{\alpha\beta}$, где $\alpha$ и $\beta$ теперь нумеруют волновые функции компонент сверхтонкой структуры. Это

было проделано нами для нижнего простого уровня $Pr^{3+}$ и для основного уровня $Ho^{3+}$ при помощи волновых функций, вычисленных в [5]. Если брать волновые функции нулевого приближения, то никакого поглощения не будет благодаря ортогональности ядерных частей волновых функций. Поэтому приходится брать волновые функции в следующем приближении. При этом отличными от нуля оказываются матричные элементы $F_{\alpha\beta}$, связывающие соседние подуровни сверхтонкой структуры. Таким образом, правила отбора для акустического эффекта оказываются такими же, как и для обычного парамагнитного резонанса.

Рис. 3. Расщепление синглетного электронного уровня $Pr^{3+}$: *а* — под влиянием взаимодействия со спином ядра и *б*—под действием внешнего магнитного поля

Нами было получено, что для $Pr^{3+}$ $F_{\alpha\beta} = 10^{-4}$ см$^{-1}$. Магнитный момент ядра Ho, к сожалению, не известен. Если мы примем его равным магнитному моменту ядра Pr, то получим для основного уровня $Ho^{3+}$ $F_{\alpha\beta} = 0{,}75$ см$^{-1}$. Заметим, что величина $F_{\alpha\beta}$ не зависит от характера поляризации звуковой волны.

Полуширина кривых поглощения в данном случае должна быть гораздо меньше, чем в электронном резонансе. Для оценки коэффициента поглощения мы примем, что для кристаллов, магнитно-разбавленных в отношении 1 : 100 и при $T = 20°$ K, $\nu_{1/2} = 10^5$ сек$^{-1}$. Тогда для $Pr^{3+}$ находим: $\sigma_l = \sigma_t = 2 \cdot 10^{-20} \nu^2$ см$^{-1}$.

Поглощение имеет место только для звука, распространяющегося перпендикулярно к оси кристалла. Если принять во внимание малую заселенность простого уровня и относительно малый коэффициент поглощения, то обнаружение эффекта на $Pr^{3+}$ маловероятно.

Для $Ho^{3+}$ находим $\sigma_l = \sigma_t = 1{,}5 \cdot 10^{-16} \nu^2$ см$^{-1}$, причем в случае, когда направление распространения звука параллельно оси кристалла, имеет место поглощение поперечно поляризованных волн, тогда же, когда звук распространяется перпендикулярно к оси кристалла, поглощение претерпевают лишь продольно поляризованные волны. Судя по величине $\sigma$, для $Ho^{3+}$ можно сказать, что на частотах порядка $3 \cdot 10^7$ Hz следует ожидать значительное резонансное поглощение ультразвука. Однако, к сожалению, нельзя указать резонансное значение постоянного магнитного поля для данной звуковой частоты, так как неизвестна величина ядерного магнитного момента гольмия.

Казанский гос. университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

### Цитированная литература

1. Альтшулер С. А., ЖЭТФ, 28, 38 (1955).
2. Альтшулер С. А., ЖЭТФ, 28. 49 (1955).
3. Proctor W. G., Tanttila W. H., Phys. Rev., **98**, 1854 (1955).
4. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys., **16**, 108 (1953); Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys., **18**, 304 (1955).
5. Зарипов М. М., Диссертация.— Казанский гос. университет, 1955.
6. Bleaney B., Scovil H. D. E., Phil. Mag., **43**, 999 (1952).
7. Шекун Л. Я., Диссертация.— Казанский гос. университет, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. Н. БОГОЛЮБОВ и С. В. ТЯБЛИКОВ

# ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МАГНЕТИЗМА

Вопросы изучения равновесных свойств, как известно, приводятся к задаче вычисления статистической суммы, для чего требуется знание оответствующего энергетического спектра. Проблема точного расчета нергетического спектра для ферромагнетиков представляет исключиельно большие трудности, поэтому возникает необходимость ее более ли менее упрощенной трактовки при помощи приближенных методов.

В настоящем докладе мы хотим рассказать о ряде исследований, котоые были выполнены нами в этом направлении.

Задача построения приближенных методов логически разбивается на ва этапа: 1) конструирование упрощенного, «модельного» гамильтониана, ередающего характерные особенности изучаемой динамической системы, 2) формулировка приближенного метода для такого упрощенного амильтониана.

Первая задача решается следующим образом [1]. Мы исходим из точного гамильтониана системы в представлении вторичного квантования. качестве основной системы функций мы выбираем систему «атомных» олновых функций того же типа, как и в приближении «сильно связанных электронов» в одноэлектронной трактовке. Поскольку первоначальо эти атомные функции не ортогональны из-за частичного перекрытия лектронных оболочек, мы ортогонализуем атомные функции при помощи пециального приема. В этом процессе ортогонализации естественно оявляются «интегралы неортогональности», значение которых сущестенно фактически лишь между ближайшими атомами. Если работать полной системой функций, то здесь получится лишь точное преобразоание от одной формы гамильтониана к другой и трудности решения адачи не будут уменьшены. Поэтому при фактическом вычислении мы ожем учесть лишь часть атомных волновых функций. Подобная аппроксимация, построенная на идеях типа Ритца, физически может быть оправана тем, что для низшей области спектра энергий всей системы наиболее ущественный вклад вносят атомные волновые функции в низших незаполенных оболочках. Например, в тех исследованиях, о которых мы говоили, делается такое модельное допущение: учитываются волновые функии только $d$-электронов, причем считается, что на каждый атом приходится по одному электрону, который рассматривается как $s$-электрон. акое, разумеется, слишком узкое допущение не является, однако, необходимым для применимости излагаемого метода и нами было сделано з соображений методической простоты. В этом допущении упрощенный амильтониан имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = \sum L(f\nu;\, f'\nu)\, a^{+}_{f\nu} a_{f'\nu} + \frac{1}{2} \sum F(f_1\nu_1,\, f_2\nu_2,\, f_1'\nu_1,\, f_2'\nu_2)\, \overset{+}{a}_{f_1\nu_1} \overset{+}{a}_{f_2\nu_2} a_{f_1'\nu_1} a_{f_2'\nu_2}, \quad (1)$$

це $f$ — номер узла решетки, $\nu$ — спиновое число соответствующего электрона. Если бы мы сделали нашу модель более физичной и учли несколько

атомных волновых функций, то в индекс $\nu$ мы должны были бы включи[т] кроме спинового числа, еще и орбитальное.

Для этого упрощенного гамильтониана (1) мы и будем применя[ть] приближенный метод [2]. Идея этого метода чрезвычайно проста. Пр[ед]ставим себе положение, когда вместо ферми-амплитуд $a_{f\nu}$ стоят класс[и]ческие величины. Тогда вместо определения основного состояния опер[а]тора $\mathscr{H}$ мы могли бы рассмотреть задачу на минимум данной классическ[ой] формы $E_0$ и затем — вторую вариацию, соответствующее выражен[ие] которой может быть диагонализовано и которое дает, так сказать, «мал[ые] колебания около положения равновесия». Кстати сказать, подобного ро[да] рассуждения весьма часто используются в квантовой теории поля в пр[и]ближениях адиабатической и сильной связи. Такого рода фиктивное пре[д]положение мы рассматриваем исключительно для того, чтобы найти нек[о]торые замены переменных, которые впоследствии проводятся уже [с] явным учетом фермиевских коммутационных свойств квантовых операт[о]ров $a_{f\nu}$. При этом прежде всего возникает вопрос о том, какой приближе[н]ной волновой функции основного состояния соответствует формальна[я] замена

$$a_{f,\nu}\to\theta_0(f,\nu),\quad \overset{+}{a}_{f,\nu}\to\overset{*}{\theta}_0(f,\nu). \qquad (\ldots$$

Нетрудно, однако, заметить, что, если мы произведем линейное кан[о]ническое преобразование

$$a_{f,\nu}=\sum_{(\omega)}\theta_\omega(f,\nu)\,a_{f\omega}, \qquad (\ldots$$

перестроив гамильтониан от амплитуд $a_{f\nu}$ к $a_{f\omega}$, и применим метод Фок[а], взяв за приближенную волновую функцию такую, для которой

$$n_{f\omega}=\begin{cases}1, & \omega=0,\\ 0, & \omega\neq 0;\end{cases} \qquad (\ldots$$

то для определения $\theta_0(f,\nu)$ из условия минимума формы как раз и п[о]лучатся уравнения, соответствующие формальной замене (2); функци[и] $\theta_\omega(f,\nu)$ строятся специальным образом по функциям $\theta_0(f,\nu)$.

Для того чтобы оценить степень точности и установить критерий при[]менимости метода, будем работать с $\mathscr{H}$ в амплитудах $a_{f,\omega}$.

Улучшая нулевое приближение (4), допустим, что для истинны[х] волновых функций основного и слабовозбужденных состояний эти услови[я] выполняются приближенно в том смысле, что вероятности значени[й] $n_{f,0}\neq 1$ и $n_{f,\omega}\neq 0$ $(\omega\neq 0)$ будут малы. Мы вводим тогда новые оператор[ы]

$$b_{f,\omega}=\overset{+}{a}_{f,0}\,a_{f,\omega},\quad \overset{+}{b}_{f,\omega}=\overset{+}{a}_{f,\omega}a_{f,0}. \qquad (5)$$

При этом возникают вопросы преобразования гамильтониана к новы[м] переменным и о коммутационных свойствах новых операторов.

Для операторов $b_{f,\omega}$ несложным вычислением находим следующи[е] правила коммутации:

$$\left.\begin{aligned}&b_{f_1,\omega_1}b_{f_2,\omega_2}-b_{f_2,\omega_2}b_{f_1,\omega_1}=0;\\&b_{f_1,\omega_1}\overset{+}{b}_{f_2,\omega_2}-b_{f_2,\omega_2}b_{f_1,\omega_1}=\delta_{f_1,f_2}\delta_{\omega_1,\omega_2}n_{f_1,0}-\delta_{f_1,f_2}\overset{+}{a}_{f_1,\omega_1}a_{f_2,\omega_2}.\end{aligned}\right\} \qquad (\ldots$$

Основное приближение, произведенное нами при преобразовании в[ы]ражения для $\mathscr{H}$, опирается на предположение о том, что для любо[го] данного узла гораздо более вероятно выпадение значения $n_{f,0}=1$, че[м] $n_{f,\omega}=1$ при $\omega\neq 0$. Рассматривая соотношение коммутации, видим, ч[то]

член $\overset{+}{a}_{f_1,\omega_1} a_{f_1,\omega_2}$ не аннулируется автоматически после действия на волновую функцию только в том случае, когда аргумент $n_{f,0}$ равен нулю. Но по нашему допущению вероятность того, что $n_{f,0}=0$, мала. Поэтому в соответствии с нашим приближением заменим точное соотношение коммутации (6) приближенным:

$$b_{f_1,\omega_1}\overset{+}{b}_{f_2,\omega_2}-\overset{+}{b}_{f_2,\omega_2}b_{f_1,\omega_1}=\delta_{f_1,f_2}\delta_{\omega_1,\omega_2}. \tag{7}$$

Аналогичное приближенное вычисление, примененное к гамильтониану, приводит его к виду

$$\mathscr{H}=E_0+\sum(\lambda_\omega(f)-\lambda_0(f))\overset{+}{b}_{f,\omega}b_{f,\omega}+$$

$$+\sum S(f_1,f_2;\omega_1,\omega_2)\overset{+}{b}_{f_1,\omega_1}b_{f_2,\omega_2}+\frac{1}{2}\sum R(f_1,f_2;\omega_1,\omega_2)\overset{+}{b}_{f_1,\omega_1}\overset{+}{b}_{f_2,\omega_2}+$$

$$+\frac{1}{2}\sum \overset{*}{R}(f_1,f_2\cdot\omega_1,\omega_2)\,b_{f_1,\omega_1}b_{f_2,\omega_2}, \tag{8}$$

где $\lambda_0$, $\lambda_\omega$ — собственные значения уравнений для определения функций $\theta_0$, $\theta_\omega$, которые мы для краткости не выписываем, а $S$, $R$ — некоторые выражения из величин $L$, $F$, $\theta_0$, $\theta_\omega$, причем в (8) $\omega\neq 0$.

Любопытно отметить, что приведенная здесь форма (8) совпадает с формой второй вариации в ранее упоминавшейся квазиклассической трактовке.

Поскольку в данном приближении гамильтониан $\mathscr{H}$ является квадратичной формой от бозе-операторов, диагонализация его не представляет затруднений.

Посредством линейного преобразования

$$b_{f,\omega}=\sum\{u_k(f,\omega)\,\xi_k+\overset{+}{\xi}_k\overset{*}{v}_k(f,\omega)\} \tag{9}$$

мы вводим новые бозе-амплитуды $\xi_k$, $\overset{+}{\xi}_k$, в которых гамильтониан $\mathscr{H}$ преобразуется к диагональному виду

$$\mathscr{H}=E_0-\sum E(k)\,|\,v_k(f,\omega)\,|^2+\sum E(k)\,\overset{+}{\xi}_k\xi_k, \tag{10}$$

где $E(k)$ — собственные значения, возникающие при диагонализации квадратичной формы (8), а $u_k(f,\omega)$, $v_k(f,\omega)$ — соответствующие собственные векторы.

Переход к переменным $\xi_k$, $\overset{+}{\xi}_k$, в которых гамильтониан приводится к диагональному виду, позволяет также более строго сформулировать условия применимости аппроксимации, при помощи которой производится преобразование $\mathscr{H}$. В переменных $\xi$ мы можем рассматривать возбужденные состояния системы как совокупность элементарных возбуждений или «квазичастиц», подчиняющихся статистике Бозе. Число их в состоянии $k$ равно $n_k=\overset{+}{\xi}_k\xi_k$, а энергия отдельного элементарного возбуждения равна, соответственно, $E(k)$. Для средних чисел заполнения $\overline{n}_k$ имеем обычное распределение Бозе:

$$\overline{n}_k=\left\{\exp\left(\frac{E(k)}{\vartheta}\right)-1\right\}^{-1}.$$

Условие применимости метода, использованного нами для перестрой гамильтониана от ферми-амплитуд к бозе-амплитудам, основывалось н предположении, что математические ожидания чисел заполнения электр для возбужденных состояний в данном узле $n_{f,\omega}$ $(\omega \neq 0)$ много мень единицы, так что выражения

$$\overline{(1-n_{f,0})}, \quad \overline{[(1-n_{f_{1,0}})(1-n_{f_{2,0}})]_{f_1 \neq f_2}}, \ldots$$

должны быть малыми величинами возрастающего порядка малости. За чая, что

$$\overline{n}_{f,\omega} = \sum_{(k)} \{ |u_k(f,\omega)|^2 + |v_k(f,\omega)|^2 \} \overline{n}_k + \sum_{(k)} |v_k(f,\omega)|^2,$$

видим, что средние числа $\overline{n}_{f,\omega}$ могут считаться малыми величина только для слабовозбужденных состояний $(\overline{n}_k \ll 1)$ и при одновременн выполнении условия

$$\sum_{(k)} |v_k(f,\omega)|^2 \ll 1. \qquad (1$$

Вычисляя далее $\overline{n_{f_1,\omega_1} n_{f_2,\omega_2}}$, легко проверить, что $\overline{[(1-n_{f_1,0})(1-n_{f_2,0})]_{f_1}}$ будет следующего порядка малости по отношению к $\overline{(1-n_{f,0})}$ и т. Поэтому условие (11) и является условием применимости метода пр ближенного вторичного квантования, поскольку все рассмотрение ведет для состояний, близких к основному.

Данный метод расчета энергетического спектра слабовозбужденн состояний был применен нами к теории ферромагнетиков и привел зде к известным результатам теории спиновых волн Блоха. Учет в гамил тониане членов спин-спинового и спин-орбитального взаимодействия [ дает возможность расчета зависимости от температуры и поля конста магнитной анизотропии [4, 5] и магнитострикции [6].

Развитая методика была применена также к теории антиферромагн тизма [2]. При этом в основу была положена известная модель Неел согласно которой в антиферромагнетике для ближайших соседей зн обменного интеграла отрицателен и что вследствие этого соседние спи ориентированы антипараллельно. При этом получается, что энерги элементарных возбуждений линейно зависит от волнового вектора. Д намагниченности и восприимчивости изотропного антиферромагнетика [ в слабых полях получаются результаты, аналогичные результатам к зиклассического расчета Хультена:

$$M \approx H(1-CT^2), \quad \chi \approx 1-CT^2 \qquad (1$$

для сильных полей $M \approx M_0(1-CT^{3/2})$. Расчеты для одноосных антифер магнетиков, проделанные А. Ц. Аматуни [8], позволили получить резул таты, качественно совпадающие с экспериментальными данными. В частн сти, показано, что в полях меньше некоторого критического $\chi_{11} \sim T^{1/2} e$ в соответствии с результатами работ Цимана, Тессмана и Кубо. В п лях больше критического восприимчивость $\chi_{11}$ конечна при $T = 0$ имеет минимум как функция $T$ (в соответствии с опытами Поулиса и Га демана).

Мы рассматривали выше только идеальную решетку. Интерес обобщение метода спиновых волн на случай решетки с дефектами бы проделано В. Л. Бонч-Бруевичем [9].

За последнее время наметился новый перспективный путь иссле вания для случая, когда гамильтониан записывается через скалярн

роизведение спиновых операторов. Здесь Ф. Дайсоном был развит глу-окий и интересный метод [10], который в сущности основан на введении оллективных переменных. Дайсон предложил вместо индивидуальных пинов рассматривать в качестве новых переменных их фурье-образы, которых гамильтониан диагонализуется более эффективным образом. ри этом главной задачей является проблема исключения лишних состоя-ий; для решения ее Ф. Дайсон разработал метод, особенно эффективный области низких температур. Нам кажется весьма перспективным направ-ение исследований по соединению идей Дайсона с ранее развитыми идея-и метода вторичного квантования.

Другим интересным обобщением такого рода исследований является азработка методов, которые позволили бы получить достаточно точные езультаты в случаях высоких и низких температур, а в случае промежу-очных температур обладали бы интерполяционным характером. В этом аправлении одним из нас совместно с В. В. Толмачевым получены неко-орые предварительные результаты [11].

**Физический факультет**
**Московского гос. университета**
**им. М. В. Ломоносова**

### Цитированная литература

1. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В., Вестник МГУ, *3*, 35 (1949).
2. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В., ЖЭТФ, **19**, 256 (1949).
3. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В., ЖЭТФ, **19**, 251 (1949).
4. Тябликов С. В., ЖЭТФ, **20**, 661 (1950).
5. Тябликов С. В., Гусев А. А., ФММ, **2**, 385 (1956).
6. Гусев А. А., ЖЭТФ, **29**, 181 (1955).
7. Тябликов С. В., ФММ, **2**, 193 (1956).
8. Аматуни А. Д., Диссертация. — Физический факультет МГУ, 1956.
9. Бонч-Бруевич В. Л., ФММ, **2**, 215 (1956).
10. Dyson F., Phys. Rev., **102**, 1217 (1956).
11. Толмачев В. В., Тябликов С. В., ДАН СССР, **108**, 1029 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

С. В. ВОНСОВСКИЙ

# КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ФЕРРОМАГНЕТИЗМА МЕТАЛЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП

1. Особенности физико-химических свойств металлов, сплавов и с единений элементов переходных групп в кристаллическом состоянии свя заны с особенностями строения электронной оболочки изолированны атомов этих элементов, а именно с наличием недостроенных $d$- или $f$-слоев Изучение свойств атомов и ионов этих элементов указывает на активно участие в формировании этих свойств наряду с валентными ($s$, $p$ и т. д. электронами и электронов внутренних недостроенных слоев. Вполн естественно, что в молекулах и кристаллах, содержащих атомы элемен тов переходных групп, также следует ожидать активного участия внутрен них электронов во всех физических свойствах.

Энергетический спектр системы взаимодействующих валентных и внут ренних электронов таких кристаллов вблизи основного состояния харак теризуется бо́льшим разнообразием типов элементарных возбуждений по сравнению с кристаллами, не содержащими атомов элементов переходных групп. Естественно, конечно, что сильное взаимодействие между бывшими валентными электронами в кристалле и внутренними не позволяет строго разбивать их на две несвязанные группы. Однако из простых феноменологических соображений и анализа опытных факторов по изучению электрических и магнитных свойств этих кристаллов можно утверждать, что в энергетическом спектре элементарных возбуждений существуют ветви двух типов. Одни возбуждения, в основном, определяются активной ролью внутренних электронов. В обычной обменной теории ферромагнетизма эти квазичастицы суть бозевские ферромагноны (спиновые волны). Другие возбуждения, напротив, связаны в первую очередь с валентными электронами, но находящимися в сильном «поле» не только ионов кристалла с заполненными электронными слоями, но и внутренних электронов незаполненных слоев. В переходных металлах и сплавах этой ветви спектра соответствуют токовые возбуждения — электроны проводимости, образующие газ фермиевских квазичастиц *; в полупроводниках и полуметаллах существенную роль играют также возбуждения типа экситонов. Кроме того, коллективному движению ионной решетки соответствует фононная ветвь бозевских элементарных возбуждений. Таким образом, в области слабых возбуждений (низкие температуры) макроскопические тела, построенные с участием атомов элементов переходных групп, ведут себя в статистико-термодинамическом смысле как сложная смесь идеальных газов квазичастиц различных типов (электроны проводимости, экситоны, фононы, ферромагноны и т. п.). Однако с каждым типом квазичастиц нельзя связывать коллективное движение какой-то одной определенной группы исходных частиц кристалла, а следует считать квазичастицы результатом движения всей системы в целом.

* Следует отметить, что до сих пор нет строгой многоэлектронной трактовки металлических кристаллов, основное состояние которых не отделено энергетической щелью от элементарных токовых возбуждений. Обычно эти последние отождествляются с термически возбужденными электронами и дырками фермиевского идеального газа, у которых эффективная масса отлична от массы свободных частиц.

2. Поскольку строгое решение квантовомеханической задачи кристалла в силу ее сложности практически невозможно, для получения количественных результатов необходимо воспользоваться тем или иным модельным представлением. Как было показано Дираком [1], часть оператора энергии системы взаимодействующих электронов, зависящая от спина (обменная энергия), имеет вид

$$\widehat{H}_{\text{об}} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q},\,\mathbf{q}'} I_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}(1+\widehat{\mathrm{S}}_{\mathbf{q}}\widehat{\mathrm{S}}_{\mathbf{q}'}), \tag{1}$$

где $\widehat{\mathrm{S}}_{\mathbf{q}}$ — оператор вектора спина узла $\mathbf{q}$ решетки, $I_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$ — матричный элемент оператора энергии (интеграл обмена), зависящий от конкретных свойств электронной системы. Задача модельного расчета заключается прежде всего в определении вида интеграла обмена. Однако именно в случае кристаллов с ионами элементов переходных групп рассмотрение только одного «обменного» члена оператора (1) грубо неверно, ибо в нем совершенно не учитываются свойства электронной системы, связанные, например, с существованием электронов проводимости, экситонов и т. п.

Слэтер [2] в своем докладе на вашингтонской конференции по магнетизму указал на несостоятельность модели, использующей гамильтониан (1), для объяснения ферромагнетизма, даже если пренебречь особенностями электронной структуры атомов переходных элементов, поскольку при учете неортогональности атомных функций необходимо учитывать конфигурационное взаимодействие с полярными состояниями, которое не может быть описано с помощью оператора (1). Поэтому в случае кристаллов с атомами элементов переходных групп тем более необходимо исходить из более точного выражения для оператора энергии системы взаимодействующих электронов, который в представлении вторичного квантования имеет вид (см., например, [3])

$$\widehat{H} = \sum_{\mathbf{f},\mathbf{f}'} L(\mathbf{f},\mathbf{f}')\,\widehat{a}^{+}_{\mathbf{f}}\widehat{a}_{\mathbf{f}'} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{f}_2,\mathbf{f}_2,\mathbf{f}'_1,\mathbf{f}'_2} F(\mathbf{f}_1,\ \mathbf{f}_2;\ \mathbf{f}'_1,\ \mathbf{f}'_2)\,\widehat{a}^{+}_{\mathbf{f}_1}\widehat{a}^{+}_{\mathbf{f}_2}\widehat{a}_{\mathbf{f}_2}\widehat{a}_{\mathbf{f}_1}, \tag{2}$$

где $\mathbf{f}$ — совокупность квантовых чисел одноэлектронных состояний, по которым ведется разложение многоэлектронной функции, $L$ и $F$ — соответственно матричные элементы аддитивной и бинарной частей оператора энергии, а $\widehat{a}_f^{+}$ и $\widehat{a}_f$ — фермиевские операторы вторичного квантования. Определить собственные значения и функции оператора (2) в общем случае, конечно, безнадежная задача, поскольку, по-видимому, невозможно в общем виде привести к диагональной форме бинарную часть оператора (2).

В настоящее время получили распространение два многоэлектронных приближения: во-первых, использующее атомные (локализованные) одночастичные функции для аппроксимации оператора (2) — обобщенная модель Гайтлера — Лондона — Гайзенберга (ОМГЛГ), и, во-вторых, использующее блоховские коллективизированные одноэлектронные функции — модель коллективизированных электронов. При строгом решении задачи выбор той или иной полной системы одноэлектронных функций совершенно равноправен. Однако из-за неизбежных аппроксимаций, связанных с «обрывом» разложения многоэлектронной волновой функции по полной системе антисимметризованных произведений одноэлектронных функций, результаты, полученные по указанным моделям, оказываются различными. Их, по-видимому, следует применять для трактовки кристаллов разных типов, даже различных ветвей спектра одного и того же кристалла. Метод ОМГЛГ рационально применять в тех случаях, когда основное состояние для данной ветви спектра является бестоковым, с

однородным распределением электронного заряда (полупроводники, ферромагнитные диэлектрики и т. п.), а также для систем, у которых в основном состоянии носители тока образуют бозевский «газ» (полуметаллы, а также металлы, электропроводность которых в области низких температур имеет ход, отличный от «закона $T^5$»). Метод коллективизированных электронов разумно применять для случая типичных металлов, когда основное состояние соответствует наличию фермиевских носителей тока и не отделено конечной энергетической щелью от элементарных токовых возбуждений.

Математически выбор того или иного из указанных выше типов приближений в операторе (2) сказывается прежде всего в конкретизации индексов $f$ и $f'$, а также в определении матричных элементов $L$ и $F$. После этого производится выделение главного члена в (2), определяющего основное состояние, и диагонализация оставшейся части. Диагональная часть дает нам энергию элементарных возбуждений (дисперсионное соотношение), а малые недиагональные добавки описывают процессы столкновений между квазичастицами. Естественно возникают опасения, что при такой процедуре мы находимся в очень сильной зависимости от частных особенностей выбранной модели. Поэтому возникает необходимость доказать универсальный характер тех или иных свойств многоэлектронной системы, их нечувствительность к выбору приближенной математической трактовки. Нам представляется, что в этом смысле можно получить большой успех, если воспользоваться все более развивающимся в настоящее время методом коллективного описания взаимодействий, введенным впервые для описания колебаний электронной плазмы (см., например, [4]). В этом методе различные «обертоны» сложного движения («звучания») многоэлектронной и ионной системы рассматриваются как коллективные и индивидуальные степени свободы плотности электронного и ионного заряда. Поскольку в квантовой механике плотность электрического заряда частиц имеет гораздо более богатое содержание, чем в классической электродинамике, мы имеем возможность получить большое разнообразие коллективных квантовых движений в системе многих частиц. Наряду с колебаниями квазиклассической плотности заряда, мы должны учитывать колебания обменной плотности (ферромагноны) и колебания плотности квантовых переходов (бестоковые и токовые экситоны).

3. В случае кристаллов элементов переходных групп или их соединений в качестве первого варианта модельного расчета оказалось целесообразным применить «смешанное» представление в операторе (2), выбрав для описания валентных электронов блоховские функции

$$\psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}, \sigma) = \alpha e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, c_\sigma(s), \quad (\mathbf{f} \to \mathbf{k}\sigma), \tag{3}$$

где $\mathbf{k}$ — квазиимпульс, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, $s$ — спиновая координата и $\sigma$ — спиновое квантовое число, а для описания внутренних электронов — атомные локализованные функции

$$\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n})\, c_\sigma(s) \quad (\mathbf{f} \to \mathbf{n}, \sigma), \tag{4}$$

где $\mathbf{n}$ — радиус-вектор узла решетки. Такая «гибридная» $s$-$d$-модель [5, 6] дает возможность получить различные ветви энергетического спектра электронно-ионной системы кристаллов из атомов элементов переходных групп и дать единое объяснение всей совокупности «аномалий» свойств этих веществ, как статических, так и кинетических.

Если пренебречь биквадратичными членами для электронов проводимости (или принять приближение самосогласованного поля *), а для

---

* Известным основанием для этого могут служить результаты работ Бома и Пайнса (см. [4]), а также работа Киношита и Намбу [7].

внутренних электронов ввести условие гомеополярности (т. е. принять, что у каждого узла решетки всегда находится по одному «внутреннему» электрону с какой-то проекцией спина*):

$$\sum_{\mathbf{n}} \hat{a}^{+}_{\mathbf{n},\sigma} \hat{a}_{\mathbf{n},\sigma} = 1, \tag{5}$$

что в случае ферромагнетика при низких температурах в операторе (2) можно произвести переход от фермиевских амплитуд $a_{\mathbf{n},\delta}$ к бозе-амплитудам $\hat{b}_{\mathbf{g}}$ для внутренних электронов, сохранив ферми-амплитуды для электронов проводимости. В результате получаем [6]

$$\hat{H} = U_0 + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{N}^{+}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{N}^{-}_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k}, \mathbf{k})\, \hat{N}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} \hat{N}_{\mathbf{q}} + O, \tag{6}$$

где $O$ — члены высшего порядка, содержащие тройные, четвертные и т. д. произведения операторов:

$$\begin{gathered} \sim \hat{a}^{+}_{\mathbf{k},\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}',\sigma'}, \hat{b}_{\mathbf{g}}, \\ \sim \hat{a}^{+}_{\mathbf{k},\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}',\sigma'}, \hat{b}^{+}_{\mathbf{g}}, \\ \sim \hat{a}^{+}_{\mathbf{k},\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}',\sigma'}, \hat{b}^{+}_{\mathbf{g}} \hat{b}^{+}_{\mathbf{g}}; \\ \dots\dots\dots\dots \end{gathered}$$

здесь $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ и $\varepsilon_{\mathbf{g}}$ — соответственно энергии квазичастиц — электрона проводимости и ферромагнона, $\mathbf{g}$ — квазиимпульс ферромагнона, $\hat{N}^{+}_{\mathbf{k}}$, $\hat{N}^{-}_{\mathbf{k}}$ и $\hat{N}_{\mathbf{g}} = \hat{b}^{+}_{\mathbf{g}} \hat{b}_{\mathbf{g}}$ — соответственно операторы чисел заполнений электронов проводимости с правым (+) и левым (—) спином и ферромагнонов, $I(\mathbf{k}, \mathbf{k})$ — интеграл *s-d*-обмена. Появление в (6) члена с $I(\mathbf{k}, \mathbf{k})$ и членов высшего порядка представляет собой математическое выражение, в рамках принятой модели, влияния «поля» ферромагнонов на электроны проводимости. Если при помощи унитарных преобразований выделить диагональную часть оператора (6), то для состояний, близких к основному, получим энергию смеси двух идеальных газов:

$$E_0 = U_0 + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon^{+}_{\mathbf{k}} N^{+}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon^{-}_{\mathbf{k}} N^{-}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g}} \overset{*}{\varepsilon}_{\mathbf{g}} N_{\mathbf{g}}, \tag{7}$$

где $\varepsilon^{+}_{\mathbf{k}}$, $\varepsilon^{-}_{\mathbf{k}}$ и $\overset{*}{\varepsilon}_{\mathbf{g}}$ — перенормированные энергии квазичастиц. Если рассмотреть случай полного насыщения $N_{\mathbf{g}} = 0$, то

$$(\varepsilon^{+}_{\mathbf{k}})_0 = \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad \text{и} \quad (\varepsilon^{-}_{\mathbf{k}})_0 = \varepsilon_{\mathbf{k}} - I(\mathbf{k}, \mathbf{k}).$$

Разность этих энергий, равная $I(\mathbf{k}, \mathbf{k})$, определяет собой взаимодействие электронов проводимости с «вакуумом» ферромагнонного «поля». В области более высоких температур (еще далеких от температуры вырождения газа ферми-частиц, но близких к точке Кюри) можно воспользоваться приближением энергетических центров тяжести для феромагнонной подсистемы и тогда для энергии электронов проводимости получим:

$$\varepsilon^{\sigma}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2}(1 + \vec{\sigma}\vec{\mu})\, I(\mathbf{k}, \mathbf{k}), \tag{8}$$

где $\vec{\mu}$ — средний магнитный момент внутренних электронов, приходящихся на узел решетки, а $\vec{\sigma}$ — вектор спина внешнего электрона ($\sigma = \pm 1$). В приближении эффективной массы (8) примет вид:

$$\varepsilon^{\sigma}_{\mathbf{k}} = -\alpha' \vec{\sigma}\vec{\mu} + (\beta + \beta' \vec{\sigma}\vec{\mu})(ak)^2, \tag{9}$$

---

* Фактически у каждого узла имеется несколько внутренних электронов, но учет этого обстоятельства, по-видимому, не может сильно влиять на качественные выводы теории (см., например, [8]).

где $\alpha'$, $\beta$ и $\beta'$ — постоянные размерности энергии (интегралы обмена и переноса), а $a$ — постоянная решетки. Согласно (9), эффективная масса электрона проводимости в первом приближении равна

$$m^*(\sigma) = \frac{\hbar^2}{2a^2(\beta - \beta' \vec{\sigma}\vec{\mu})}. \qquad (10)$$

Самое существенное, что эта величина является функцией намагниченности внутренних электронов $\vec{\mu}$, а следовательно, вблизи точки Кюри, где производная $d\mu/dT$ велика, должно наблюдаться с изменением температуры существенное перераспределение электронов проводимости по скоростям, что и является основной причиной ферромагнитных аномалий статических и кинетических свойств ферромагнетика.

В рамках этой модели автору и коллективу свердловских физиков-теоретиков удалось объяснить аномалии многих свойств ферромагнитных металлов: температурную зависимость самопроизвольной намагниченности металлов, сплавов и соединений вблизи точки Кюри [5, 9], явление дробности атомных магнитных моментов [5, 10], температурную зависимость электропроводности ферромагнетиков вблизи точки Кюри [5], аномалии оптических [11], магнетооптических [12], фотоэлектрических [13], термоэлектронных [14], гальваномагнитных [15] свойств ферромагнетиков, теплопроводность и особенности поглощения звука в ферромагнетиках [16], аномалии рентгеновских спектров [17]; был произведен также учет магнитного взаимодействия электронов в рамках этой модели [18] и др.

В области низких температур учет членов высших порядков в операторе (6) позволил развить расчеты кинетических эффектов в ферромагнетиках (электропроводности [19, 20], теплопроводности [21], времен релаксации [22], ширины линии поглощения ферромагнитного резонанса [23] и т. п.) и выделить в них части, обусловленные столкновениями ферромагнонов с другими квазичастицами.

Несмотря на некоторые успехи в применении $s$-$d$-обменной модели (СДОМ), она обладает существенными недостатками: во-первых, в ней некорректно исключаются члены взаимодействия для электронов проводимости, во-вторых, совершенно не учитывается точечная симметрия электронной плотности в кристалле и детали структуры электронной оболочки исходных атомов ферромагнетика; вместе с тем, как это вытекает из последних нейтронографических исследований ферромагнитных металлов (см., например, работы Лауде [24] и Эллиотта [25]), применение ОМГЛГ к ферромагнетикам более оправдано, чем применение модели коллективизированных электронов; именно поэтому имеет смысл продолжать работать над уточнением $s$-$d$-обменной модели (СДОМ), по возможности освобождаясь от грубых модельных упрощений.

4. Более точный расчет в рамках СДОМ может быть проведен для случая ферромагнитного или антиферромагнитного полупроводника, ибо в этом случае можно легко определить основное состояние для внешних электронов и учесть их элементарные возбуждения. Первая попытка такого обобщения СДОМ была сделана автором и Сеидовым в их работе по многоэлектронному объяснению явления косвенного обмена в ионных соединениях [26]. Дальнейшее развитие это обобщение получило в работе Ю. П. Ирхина и Е. А. Турова [27]. Основная идея этого обобщения заключается в объединении предложенной автором обобщенной полярной модели полупроводника (см. [28]) и СДОМ. Принимается, что у каждого узла решетки в основном состоянии находится один внутренний ($d$) электрон и два внешних, с противоположными ориентациями проекции спина. Для замкнутой оболочки внешних электронов при возбуждении системы допускаются переходы электронов в возбужденное (например $p$) состояние, а для внутренних электронов возникают при возбуждении ферромагноны. Исходный оператор энергии такой системы можно представить

в виде суммы отдельных членов:

$$H = \hat{H}^d + \hat{H}^{sp} + \hat{H}^{spd}, \tag{11}$$

где, подобно оператору (6), $\hat{H}^d$ относится только к внутренним электронам, $\hat{H}^{sp}$ — к внешним, а оператор $\hat{H}^{spd}$ описывает взаимодействие между внешними и внутренними электронами.

Рассматривая лишь слабовозбужденные состояния системы и вводя в качестве параметра малости интеграл перекрытия волновых функций разных узлов, можно выделить две независимые ветви элементарных возбуждений для внешних электронов — бозевские бестоковые квазичастицы и фермиевские токонесущие. Для случая низких температур оператор (11) имеет вид

$$\hat{H} = H_0 + \hat{H}^{М} + \hat{H}^{Б} + \hat{H}^{Ф} + \hat{H}^{МБ} + \hat{H}^{БФ}(\varepsilon^3) + \hat{H}^{МФ}(\varepsilon^3) + \ldots, \tag{12}$$

где $H_0$ — энергия основного состояния, $\hat{H}^{М}$, $\hat{H}^{Б}$ и $\hat{H}^{Ф}$ — соответственно операторы энергии ферромагнонов, бозевских и фермиевских экситонов системы внешних электронов, $\hat{H}^{МБ}$ — оператор взаимодействия ферромагнонов и бозевских экситонов. Члены взаимодействия фермиевских экситонов с бозевскими и ферромагнонами ($\hat{H}^{БФ}$ и $\hat{H}^{МФ}$) оказываются более высокого порядка малости (своеобразная «изолированность» бозе- и ферми-экситонов). Здесь открывается возможность расчета всей совокупности кинетических процессов в ферромагнитных полупроводниках в области низких температур.

При температурах же, близких к точке Кюри, можно воспользоваться, как уже отмечалось выше (стр. 7), для внутренних электронов приближением энергетических центров тяжести. Вместо оператора (12) тогда получим:

$$\hat{H} = H_0 + \hat{H}^{Б_0} + \hat{H}^{Б_1} + \hat{H}^{Ф} + \hat{H}^{БФ}(\varepsilon^3), \tag{13}$$

где $\hat{H}^{Б_0}$ и $\hat{H}^{Б_1}$ — операторы, описывающие соответственно бозевские квазичастицы со спином 0 и 1. В противоположность случаю низких температур, эти бозевские ветви энергетического спектра оказываются независимыми (с точностью до членов второго порядка малости). Коэффициенты, входящие в различные слагаемые (13), зависят от намагниченности кристалла.

При решении поставленной выше задачи получены следующие основные результаты.

А. Для бозевских ветвей энергетического спектра экситонам с нулевым спином соответствует более широкая полоса энергий, чем для экситонов со спином 1. Это согласуется с выводом работы Меррифильда [29], который методом конфигурационного пространства оценил ширину синглетной и триплетной экситонной энергетической полосы.

Б. Эффект подмагничивания бозевских экситонов триплетной полосы (с $\sigma = 1$) при температурах $T \leqslant \theta_f$ имеет вид

$$\mu_{Б_1} \approx \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta J_{sp}}{\varkappa T}\mu\right),$$

где величина $\Delta J_{sp} = J_s - J_p$ равна разности интегралов обмена соответственно между внутренним $d$-электроном и внешними $s$- или $p$-электронами, $\varkappa$ — постоянная Больцмана, $\theta_f$ — температура Кюри. Если имеет место условие: $\Delta J_{sp}\mu \ll \varkappa T$, то $\mu_{Б_1} \sim \mu$.

В. Для фермиевской ветви энергетического спектра («дырки» в $s$-оболочке и $p$-электроны) электропроводность $\delta$ оказывается зависящей от намагниченности ферромагнетика по такому закону:

$$\delta \sim e^{-\frac{\alpha}{\varkappa T}}\left[e^{\frac{\gamma}{\varkappa T}\mu} + e^{-\frac{\gamma}{\varkappa T}\mu}\right], \qquad (14)$$

где $\alpha$ и $\gamma$ — постоянные размерности энергии, связанные с шириной энергетической «щели» между $s$- и $p$-полосой проводимости. Если выполняется неравенство $\gamma\mu \ll \varkappa T$, то

$$\frac{\delta(\mu) - \delta_0}{\delta_0} \sim \mu^2. \qquad (15)$$

В случае же выполнения неравенств $\gamma\mu > \varkappa T$ $\left(\text{когда } e^{-\frac{\gamma\mu}{\varkappa T}} \ll e^{\frac{\gamma\mu}{\varkappa T}}\right)$ имеем

$$\ln \delta(\mu) \sim \ln \delta_0 + \gamma\mu, \qquad (16)$$

т. е. вблизи температуры $\theta_f$ должно наблюдаться изменение наклона прямой $\ln \delta = f(1/T)$, что, по-видимому, качественно согласуется с опытами А. П. Комара и В. В. Клюшина для ферритов [30].

Г. Подмагничивание фермиевских экситонов в поле ферромагнонов также оказывается пропорциональным намагниченности внутренних электронов.

5. Представляет также интерес рассмотреть применение СДОМ к случаю полуметаллов, т. е. кристаллов, обладающих в основном состоянии небольшой спонтанной поляризацией (ионизацией) электронов из заполненных слоев или примесей. В литературе неоднократно приводились высказывания, что такая спонтанная поляризация либо невозможна, либо она столь интенсивна, что вообще говорить о ней не имеет смысла, так как мы имеем дело с металлом. Наиболее полно такая точка зрения была изложена Моттом [31]. Однако аргументами при таких высказываниях являются классические соображения о постоянной затрате энергии $A$, идущей на создание пары электрон — дырка. Но при этом забывают, что в системе взаимодействующих электронов мы имеем дело со специфически квантовыми закономерностями («расширение» энергетических полос), которые могут привести к частичной спонтанной поляризации в основном состоянии, что является характерным для полуметаллов. Еще в 1934—1936 гг. в работах С. П. Шубина и автора [32] была получена зависимость энергии основного состояния кристалла от «степени поляризации» $s$, а именно, было показано, что энергетический минимум (т. е. энергия основного состояния) может реализоваться как при $s=0$ и $s=s_{max}$, так и при промежуточных значениях $0<s<s_{max}$.

6. Разработка СДОМ для последнего из указанных случаев является предметом дальнейших исследований. В заключение следует также указать, что теоретическое обоснование и конкретные результаты СДОМ могут быть значительно улучшены и расширены, если воспользоваться общей теорией энергетических спектров квантовых систем взаимодействующих частиц (см., например, работу [33]), а также методами теории квантованных полей [7] и коллективного описания взаимодействий в многоэлектронных системах [4]. Кроме того, необходимо уточнить систему одноэлектронных функций с учетом конкретных свойств электронной оболочки изолированных атомов, учет точечной симметрии кристалла, а также производить более точную диагонализацию оператора (2) и более точный учет индивидуальных степеней свободы системы электронов и ионов.

Институт физики металлов
Уральского филиала АН СССР

### Цитированная литература

1. Дирак П., Основы квантовой механики, § 61.— ОНТИ, Л.—М., 1937.
2. Slater J. C., Rev. Mod. Phys., 25, 199 (1953).
3. Боголюбов Н. Н., Лекції з квантової статистики (на укр. яз.).— «Радянська школа», Киев, 1949.
4. Bohm D., Pines D. Phys. Rev., 82, 625 (1951); 85, 338 (1952); 92, 609 (1953).
5. Вонсовский С. В., ЖЭТФ, 16, 981 (1946).
6. Вонсовский С. В., Туров Е. А., ЖЭТФ, 24, 419 (1953).
7. Kinoshita T., Nambu J., Phys. Rev., 94, 498 (1954).
8. Кондорский Е. И., Пахомов А., ДАН СССР, 96, 1139 (1954).
9. Власов К. Б., Вонсовский С. В., ФММ, 2, 403 (1956).
10. Вонсовский С. В. Власов К. Б., ЖЭТФ, 25, 327 (1953).
11. Вонсовский С. В., Соколов А. В., ЖЭТФ, 19, 615 (1949).
12. Вонсовский С. В., Соколов А. В., ЖЭТФ, 19, 703 (1949).
13. Вонсовский С. В., Соколов А. В., ДАН СССР, 76, 197 (1950); Вонсовский С. В., Соколов А. В., Векслер А. З., УФН, 56, 477 (1955); Векслер А. З., ЖЭТФ, 29, 201 (1955).
14. Соколов А. В., Векслер А. З., ЖЭТФ, 25, 215 (1953).
15. Вонсовский С. В., Родионов К. П., ДАН СССР, 75, 643 (1950); Патрахин Н. П., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 584 (1952); Вонсовский С. В., Кобелев Л. Я., Родионов К. П., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 569 (1952).
16 Резанов А. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 16. 581 (1952); ДАН СССР, 82, 885 (1952); Резанов А. И., в Сб., посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, стр. 474.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
17. Соколов А. В., ЖЭТФ, 28, 326 (1955).
18. Туров Е. А., ДАН СССР, 98, 945 (1954).
19. Вонсовский С. В., ЖЭТФ, 18, 190 (1948); Резанов А. И., ДАН СССР, 92, 935 (1953).
20. Туров Е. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, 474 (1955).
21. Резанов А. И., Черепанов В. И., ДАН СССР, 93, 641 (1953).
22. Туров Е. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, 462 (1955).
23. Туров Е. А., Вонсовский С. В., ЖЭТФ, 24, 501 (1953).
24. Lowde R. D., Proc. Roy. Soc., 235, 305 (1956).
25. Elliott R. J., Proc. Roy. Soc., 235, 289 (1956).
26. Вонсовский С. В., Сеидов Ю. М., ДАН СССР, 107, 37 (1956).
27. Ирхин Ю. П., Туров Е. А., ФММ 4, 9 (1957).
28. Вонсовский С. В., ЖТФ, 25, 2022 (1955).
29. Merrifield R. E., J. Chem. Phys., 23, 402 (1955).
30. Комар А. П., Клюшин В. В., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 400 (1954).
31. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., A 62, 416 (1949).
32. Шубин С. П., Вонсовский С. В., Sow. Phys., 7, 292 (1935).
33. Бонч-Бруевич В. Л., ЖЭТФ, 25, 417 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. СЕМАДЕНИ

# НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ ТЕОРИИ СПИНОВЫХ ВОЛН БЛОХА

В 1930 г. Блох* дал метод приближенного решения проблемы обменного взаимодействия электронов в идеальном кристалле по схеме Гайтлера—Лондона — Гайзенберга. Это позволило определить собственные значения энергии $\varepsilon_p\,(p=1,\ldots,N)$, сумму состояний

$$Z=\sum_{r=0}^{N}\ \sum_{n_1+\ldots+n_N=r}\exp\left\{\frac{NH\mu-\sum\limits_{p=1}^{N}n_p(\varepsilon_p+2H\mu)}{kT}\right\}=\sum_{r=0}^{N}Z_r \qquad (1)$$

(где $N$ — число электронов, $H$ — напряженность внешнего магнитного поля, $\mu$ — магнетон Бора) и среднюю намагниченность по формуле

$$\overline{M}(H_1\,T)=kT\,\frac{\partial\ln Z}{\partial H}.$$

Путем дальнейших вычислений и предельного перехода к $H\to 0$ Блох получил свою знаменитую формулу

$$\overline{M}(0,T)=N\mu\left[1-\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2}\right]. \qquad (2)$$

Однако эти вычисления имеют приближенный характер, и более точный анализ показывает, что такая приближенная трактовка содержит две ошибки.

Первая ошибка состоит в том, что в первой сумме в формуле (1) переходят от $\sum\limits_{r=0}^{N}$ к $\sum\limits_{r=0}^{\infty}$. Это изменение пределов суммирования обосновывалось Блохом тем обстоятельством, что в силу условия $\varepsilon_p+2H\mu>0$ ряды

$$\sum_{r=0}^{\infty}\ \sum_{n_1+\ldots+n_N=r}\ \prod_{p=1}^{N}\exp\left\{-\frac{n_p}{kT}(\varepsilon_p+2H\mu)\right\}=\prod_{p=1}^{N}\ \sum_{n_p=0}^{\infty}\left[e-\frac{\varepsilon_p+2H\mu}{kT}\right]^{n_p} \qquad (3)$$

сходятся, и так как $N$ — весьма большое число, то остаточные суммы таких рядов (при замене $N\to\infty$) должны быть малыми. Это рассуждение неправильно, ввиду того что для основного энергетического уровня $\varepsilon_0=0$ мы имеем $\lim\limits_{H\to 0} e^{-\frac{\varepsilon_0+2H\mu}{kT}}=1$; ряд (3) при этом сходится, но присоединенные остаточные суммы $\sum\limits_{r=N+1}^{\infty}$ стремятся к бесконечности при $H\to 0$ (для всех рассматриваемых Блохом типов решеток).

Вторую ошибку легко обнаружить для случая линейной цепочки; она заключается в замене суммы Римана

* Bloch F., ZS. f. Phys., 61, 206 (1930).

$$\overline{M}(H, T) = N\mu - 2\mu \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{\exp\left\{\frac{2J_1\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right)+2H\mu}{kT}\right\}-1} \qquad (4)$$

интегралом

$$\overline{M}(H, T) \approx N\mu - 2\mu \int_0^{N-1} \frac{dp}{\exp\left\{2\beta\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right)+2\alpha\right\}-1}, \qquad (5)$$

где $\alpha = \frac{H\mu}{kT}$, $\beta = \frac{I_1}{kT}$.

Как известно, разность между интегралом $\int_a^b f(x)\,dx$ и суммой Римана $\sum_{k=1}^{n} f(x_k)(x_k - x_{k-1})$ при делении $\pi = [a = x_0 < x_1 < \ldots < x_n = b]$ не превышает значения средней осцилляции

$$\Omega(\pi) = \sum_{k=1}^{n} (M_k - m_k)(x_k - x_{k-1}),$$

где

$$M_k = \max_{\langle x_{k-1},\, x_k\rangle} f(x) \text{ и } m_k = \min_{\langle x_{k-1} x_k\rangle} f(x).$$

В рассматриваемом случае функция

$$f(p) = \frac{1}{\exp\left[2\beta\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right)+2\alpha\right]-1}$$

убывает в интервале $\left\langle 0, \frac{N}{2}\right\rangle$ и растет в $\left\langle\frac{N}{2}, N\right\rangle$, ввиду чего вычисление средней осцилляции эффективно выполнимо. В интервале $\left\langle 0, \frac{N}{2}\right\rangle$ имеем $M_i = m_{i-1}$, а в интервале $\left\langle\frac{N}{2}, N\right\rangle$ — $M_{i-1} = m_i$, откуда для деления

$$\pi_0 = [p_0 = 0 < p_1 = 1 < \ldots < p_{4n-1} = 4n - 1]$$

имеем

$$\Omega(\pi_0) = [f(0) - f(2n)] + [f(4n-1) - f(2n)] =$$

$$= \frac{e^{2\alpha}(e^{4\beta}-1)}{(e^{2\alpha}-1)(e^{4\beta+2\alpha}-1)} + \frac{e^{2\alpha}\cdot\left[e^{4\beta} - e^{2\beta\left(1-\cos\frac{2\pi}{N}\right)}\right]}{\left[e^{2\beta\left(1-\cos\frac{2\pi}{N}\right)+2\alpha}-1\right](e^{4\beta+2\alpha}-1)}.$$

Если учесть, что $\alpha = \frac{H\mu}{kT}$, то получаем $\lim\limits_{H\to 0}\Omega(\pi_0) = \infty$.

Итак, средняя осцилляция, которая должна быть малой для того, чтобы была возможна замена суммы (4) интегралом (5), на самом деле является неограниченной при $H \to 0$. Путем более точной оценки, и, пользуясь свойством вогнутости функции $f(p)$, можно доказать, что

$$\lim_{H\to 0}\left[\sum_{k=0}^{N-1} f(p_k) - \int_0^{N-1} f(p)\,dp\right] = -\infty.$$

Для того чтобы получить дальнейшую информацию о применимости формулы (2), вернемся к (1) и определим среднюю намагниченность, не делая каких-либо упрощений:

$$\overline{M}(H, T) = kT\,\frac{\partial \ln Z}{\partial H} =$$

$$= kT\cdot\frac{1}{Z}\sum_{r=0}^{N}\sum_{n_p}\exp\left\{\frac{NH\mu - \sum\limits_{p=1}^{N} n_p(\varepsilon_p + 2H\mu)}{kT}\right\}\frac{N\mu - \sum\limits_{p=1}^{N} n_p 2\mu}{kT}. \qquad (6)$$

В частности, для линейной цепочки, переходя к пределу с $H \to 0$, получаем

$$\overline{M}(O, T) = N\mu - 2\mu\,\frac{\sum\limits_{r=0}^{N}\sum\limits_{n_p}\alpha\exp\left\{-\frac{1}{kT}\sum\limits_{p=1}^{N} n_p\cdot 2J_1\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right)\right\}}{\sum\limits_{r=0}^{N}\sum\limits_{n_p}\exp\left\{-\frac{1}{kT}\sum\limits_{p=1}^{N} n_p\cdot 2j_1\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right)\right\}}.$$

Это выражение, определяющее значение самопроизвольной намагниченности, является конечным, будучи суммой конечного числа конечных слагаемых. Этот вывод справедлив и для других решеток.

На основе приведенных выше рассуждений можно утверждать, что

1) линейная цепочка может быть ферромагнитной наравне с плоской или пространственной решеткой, так как для всех этих случаев самопроизвольная намагниченность конечна;

2) упрощения, введенные Блохом, не правильны, а именно: Блох сперва прибавил к (6) некоторую величину, стремящуюся к бесконечности при $H \to 0$, а затем вычел другую, в результате чего для линейной цепочки и для плоских решеток он получил

$$\overline{M}(O, T) = \infty - \infty = \infty,$$

а для пространственных решеток

$$\overline{M}(O, T) = \infty - \infty = N\mu\left[1 - \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2}\right].$$

Другими словами, обоснование формулы (2) не правильно. Мы докажем, что формула (2) даже и не является приближением выражения (6) при низких температурах. Действительно, пусть $j_1 > 0$, тогда

$$\lim_{T\to 0}\exp\left\{\frac{-\sum\limits_{p=0}^{N-1} n_p\cdot 2J_1\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right)}{kT}\right\} = 1,$$

если $n_1 = n_2 = \ldots = n_{N-1} = 0$ и $n_N = 0$; во всех же прочих случаях этот предел равен нулю. Отсюда следует, что

$$\lim_{T\to 0}\,[\lim_{H\to 0}\overline{M}(H, T)] = N\mu - 2\mu\,\frac{1+2+\ldots+N}{N+1} = 0;$$

этот результат отличается от полученного Блохом:

$$\lim_{T\to 0}\,[\lim_{H\to 0}\overline{M}(H, T)] = \lim_{T\to 0} N\mu\left[1 - \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2}\right] = N\mu,$$

и он также находится в противоречии с экспериментальными данными. Однако легко убедиться, что последовательность перехода к пределу существенна для результата, так как $\lim\limits_{H\to 0}\,[\lim\limits_{T\to 0}\overline{M}(H, T)] = -N\mu$ *.

Институт физики
Польской Академии наук

* По мнению Редакции, утверждения автора об ошибочности положений Блоха и сделанные на этой основе выводы не представляются достаточно убедительными (*Прим. Ред.*).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. ЦОФТА

# ДИСПЕРСИОННАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ СПИНОВЫХ ВОЛН В ФЕРРИМАГНЕТИКЕ

## 1. Волна прецессии спинов

Для того чтобы получить полуклассическое изображение спиновой олны, исходим из квантового уравнения движения $m$-го спина

$$i\hbar d\widehat{\mathrm{S}}_m/dt = [\widehat{\mathrm{S}}_m, \widehat{H}], \tag{1}$$

котором следует выразить оператор энергии $\hat{H}$ посредством формулы Дирака

$$\widehat{H} = -\mu_0\gamma \sum_j \widehat{\mathrm{S}}_j \mathbf{H}_0 - (1/\hbar^2) \sum_j \sum_{i \neq j} A_{ij} \widehat{\mathrm{S}}_i \widehat{\mathrm{S}}_j \tag{2}$$

здесь применяется система единиц Джорджи; $\gamma = e/m$ — гиро-магнитный фактор для спиновых моментов, $A_{ij}$ — обменный интеграл для взаимодействия между $i$-тым и $j$-тым спинами). Затем следует преобразовать правую часть (1) с применением перестановочных соотношений [1], что приводит к следующему уравнению

$$\frac{d\widehat{\mathrm{S}}_m}{dt} = \widehat{\mathrm{S}}_m \cdot \left\{\mu_0\gamma \mathbf{H}_0 + (2/\hbar^2) \sum_j A_{mj} \widehat{\mathrm{S}}_j\right\}. \tag{3}$$

Если теперь перейти от операторов к их усредненным значениям и пренебречь взаимодействием между атомами, не являющимися ближайшими соседями, то для линейной цепочки атомов получается следующее полуклассическое уравнение:

$$\frac{d\mathrm{S}_m}{dt} = \mathrm{S}_m \cdot \left\{\mu_0\gamma\mathbf{H}_0 + \frac{2A}{\hbar^2}(\mathrm{S}_{m+1} + \mathrm{S}_{m-1})\right\}, \tag{4}$$

решение которого имеет вид

$$\mathrm{S}_m = \mathrm{S}_{mz} + \mathbf{B}\cos(akm - \omega t) + \mathbf{C}\sin(akm - \omega t),$$

где $\mathrm{S}_{mz} \perp \mathbf{B} \perp \mathbf{C}$, $|\mathbf{B}| = |\mathbf{C}|$; $a$ обозначает постоянную решетки, а величины $k$ и $\omega$ связаны соотношением

$$\omega = \mu_0\gamma H_0 + \frac{4A}{\hbar^2}(1 - \cos ak)\, S_{mz}. \tag{5}$$

Итак, в полуклассическом приближении, без применения каких-либо приближений, кроме вышеуказанного перехода, мы получаем волну прецессии спинов вокруг направления $\mathbf{H}_0$ (вектор $\mathrm{S}_{mz}$ должен быть параллелен $\mathbf{H}_0$) с угловой скоростью (5).

Легко убедиться, что соседние спины сдвинуты по фазе один относительно другого на угол $\theta = ak$. Для малых значений волнового числа $k \ll 1/a$ формула (5) принимает вид

$$\omega = \mu_0\gamma H_0 + (2A/\hbar^2)\, a^2k^2 S_{mz}; \tag{6}$$

такое же выражение получается при трактовке непрерывного поля спинов [2]. Как показали Г. Геллер и Г. А. Крамерс [3], в основном состоя-

нии для любого узла решетки абсолютное значение компоненты $S_{mz}$ имє максимум, а в возбужденных состояниях это значение меньше, так к каждая возбужденная спиновая волна уменьшает $|S_{mz}|$ на $\frac{1}{n}$, где $n$ — чис атомов в цепочке.

## 2. Спиновые волны в ферромагнетике и в антиферромагнетике

Применяя простую геометрическую модель, даваемую полукласс ческим изображением спиновой волны, Кеффер, Каплан и Яфет [4] пут элементарных вычислений получили приближенную зависимость ω ( для ферромагнетиков:

$$\omega = \mu_0 \gamma H_0 + (2A/\hbar^2)\ a^2 k^2 S, \qquad ($$

отличающуюся от (6) лишь тем, что вместо координаты $S_{mz}$ она содерж абсолютное значение $S$ вектора спина. Подобным же образом этими авт рами была получена аналогичная формула для антиферромагнетико

$$\omega = \mu_0 \gamma H_0 \pm (2A/\hbar^2)\ akS. \qquad ($$

Эта формула была известна уже раньше [5, 6]. При этом оказалос что если соседние спины ориентированы антипараллельно (антиферр магнитный порядок), то волна прецессии в строгом смысле (т. е. одинак вое значение ω для всех атомов) может распространяться лишь при ра ных радиусах прецессии левых ($R_л$) и правых ($R_п$) спинов. Тогда и комп ненты $S_z$ обеих подрешеток будут неодинаковыми и появится не нулева результирующая компонента $\sum\limits_i^n S_{zi}$ решетки как целого. Кеффер показа [7], что знак у этой компоненты зависит от типа волны (возможны случа $R_п < R_л$ или $R_п > R_л$), а его абсолютное значение увеличивается на $\hbar$ дл каждой возбужденной спиновой волны одного и того же типа. В связ с этим возникает следующее замечание: антиферромагнетизм возникае только в том случае, если оба типа волн будут равноправными; в случа же наличия каких-либо обстоятельств, приводящих к преимуществ одного типа волны (в течение достаточно долгого времени), представля ется возможным ожидать появления ферримагнетизма (по Неелю), даж если абсолютные значения всех векторов спина одинаковы.

## 3. Спиновые волны в любом ферримагнетике

Можно обобщить выводы Кеффера, Каплана и Яфета для случая когда спины соседних атомов не одинаковы по абсолютному значению $S_1 \neq S_2$.

Здесь удобно ввести классификацию, предложенную Смартом [8] согласно которой под ферримагнетизмом мы будем подразумевать случа одинаково ориентированных соседних спинов с разными абсолютным значениями, а под антиферримагнетизмом — случай противоположн ориентированных соседних спинов с равными абсолютными значениями Отсюда видно, что с формальной точки зрения можно рассматривать фе ромагнетизм как специальный случай ферримагнетизма по Смарту дл $S_1 = S_2$, антиферромагнетизм же — как специальный случай антифе римагнетизма.

### А. Обобщение выводов Кеффера, Каплана и Яфета (ККЯ) для случая ферримагнетизм

Обозначим сумму векторов спина $S_{m-1} + S_{m+1}$ через $\Sigma_1$, если она относит ся к подрешетке I, и через $\Sigma_2$, если она относится к подрешетке II. Согла но уравнению (4), момент силы, действующей на $m$-тый вектор спина обладает значением

$$\left.\begin{aligned} G_1 &= (2A/\hbar^2)\, S_1 \textstyle\sum_2 \sin\Phi_1 \text{ для подрешетки I,}\\ G_2 &= (2A/\hbar^2)\, S_2 \textstyle\sum_1 \sin\Phi_2 \text{ для подрешетки II.}\end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

В приближениях ККЯ, основывающихся на том, что углы $\Phi_1$, $\Phi_2$ и $\theta$ малы, и при требовании, чтобы угловая скорость $\omega = \frac{G}{R}$ прецессии ($R$ обозначает радиус прецессии) удовлетворяла уравнению

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega, \qquad (10)$$

получаем условие (рис. 1)

$$x/R_1 = -y/R_2, \qquad (11)$$

Пользуясь результатом несложных геометрических выкладок ККЯ, можно написать

$$\left.\begin{aligned} x &= R_2' - R_1 - (a^2k^2/2)\, R_2',\\ y &= R_2' - R_1 + (a^2k^2/2)\, R_1,\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

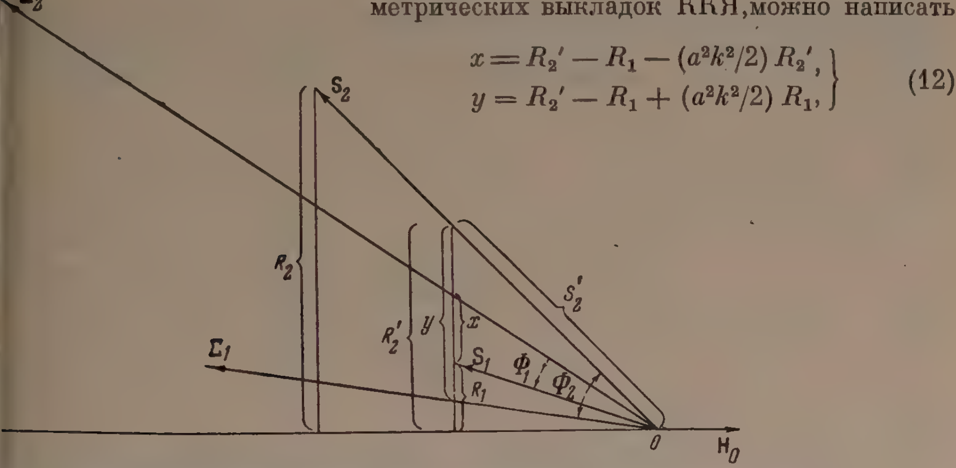



Рис. 1. Случай ферримагнетизма. Рассматриваемые спиновые векторы вычерчены из одной общей точки $O$ и на одной общей плоскости

откуда

$$x/R_1 = -y/R_2 = \frac{x-y}{R_1+R_2} = -\frac{a^2k^2}{2}\cdot\frac{R_2'+R_1}{R_2+R_1}. \qquad (13)$$

С учетом принятых приближений (рис. 1)

$$R_1 \approx R_2' = S_2' R_2/S_2 \approx S_1 R_2/R_2, \qquad (14)$$

и таким образом мы получаем окончательно дисперсионную формулу

$$\omega = -(4A/\hbar^2)\,\frac{S_1S_2}{S_1+S_2}\, a^2k^2. \qquad (15)$$

**Б. Обобщение выводов ККЯ для случая антиферримагнетизма**

Пользуясь рис. 2, можно аналогично (9) написать

$$G_1 = -(2A/\hbar^2)\, S_1 \textstyle\sum_2 \sin(\pi-\Phi_1); \quad G_2 = +(2A/\hbar^2)\, S_2 \textstyle\sum_1 \sin(\pi-\Phi_2), \qquad (16)$$

откуда приближенно

$$G_1 = -(4A/\hbar^2)\, S_2 x; \quad G_2 = (4A/\hbar^2)\, S_2 y. \qquad (17)$$

В рассматриваемом случае имеем

$$\omega_1 = G_1/R_1; \quad \omega_2 = -G_2/R_2. \qquad (18)$$

Пользуясь соотношениями, аналогичными (12), получаем

$$R_2' - R_1 = \left(\frac{a^2k^2}{8}\right)(R_2R_2' + R_1^2)/(R_2 - R_1). \quad (1$$

Итак, для малых значений $k$ имеем

$$x/R_1 = y/R_2 = \frac{x+y}{R_1+R_2} \approx 2\frac{R_2' - R_1}{R_2 + R_1} = \frac{a^2k^2}{4} \cdot \frac{R_2R_2' + R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}, \quad (2($$

откуда при учете приближений (14) окончательно получаем дисперсион-ную формулу

$$\omega = \frac{A}{\hbar^2} \cdot \frac{S_1S_2}{S_1 - S_2} a^2k^2. \quad (2$$

Из предыдущего видно, что (7) представляет специальный случай фор-мулы (15) для $S_1 \approx S_2$. Однако не представляется возможным получит формулу (8), как этого можно бы ожидать из формулы (21), путем прирав-нивания $S_1 = S_2$. Для того чтобы получить (8), следует вернуться к (18

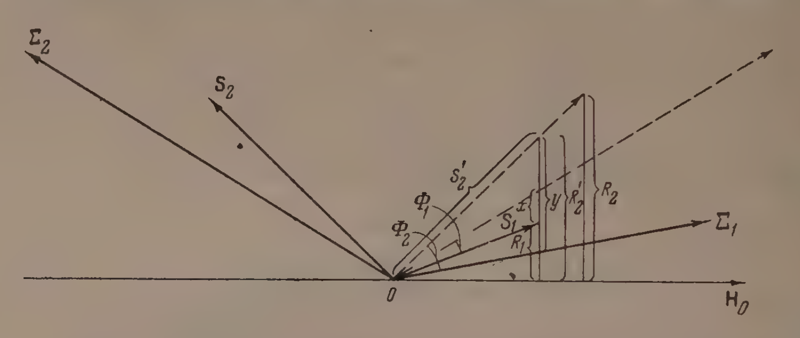



Рис. 2. Случай антиферримагнетизма. Рассматриваемые спиновые векторы вычерчены из одной общей точки $O$ и на одной общей плоскости

и затем идти путем, указанным ККЯ. Отсюда видно, что нельзя рас-сматривать антиферромагнетизм как специальный случай антиферримаг-нетизма. Сходство обеих полученных нами формул указывает на то, что антиферримагнетики скорее будут проявлять сходство с ферримагнети-ками; последний вывод находится в согласии с данными опыта *.

Институт физики
Польской Академии наук

**Цитированная литература**

1. Herring G., Kittel Ch., Phys. Rev., 81, 869 (1951).
2. Döring W., ZS. f. Phys., 124, 501 (1948).
3. Heller G., Kramers G., Proc. Roy. AC. Sci. Amsterdam, 37, 378 (1934).
4. Keffer F., Kaplan H., Yafet Y., Am. J. Phys. 21, 250 (1953).
5. Hulten L., Proc. Roy. Ac. Sci. Amsterdam, 39, 190 (1936).
6. Anderson P. W., Phys. Rev., 86, 694 (1952).
7. Keffer F., Thesis.—Univ. of Kalifornia, Barkley, 1952.
8. Smart J. S., Am. Phys., 23, 356 (1953).

* Результаты автора представляют собой в известном смысле обобщение резуль-татов работы Коффера, Каплана и Яфета. Эти результаты относятся к одномерной цепочке, однако не показано, что такая цепочка может быть ферромагнитной (или антиферромагнитной); поэтому не вполне ясно, какой смысл следует вкладывать в приводимые дисперсионные формулы, если иметь в виду, что приведенное в преды-дущей работе Семадени доказательство нельзя считать убедительным. (*Прим. Ред.*).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. С. КРИНЧИК

# ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

## 1. Постановка задачи

В настоящее время большинство авторов используют в своих работах ритерий ферромагнетизма Слэтера-Бете (см. [1]), основанный на посту-ате о положительности обменного интеграла для $d$-электронов некоторых ереходных металлов. Этот критерий получил дальнейшее развитие в - $d$-обменной модели С. В. Вонсовского [1], где показано, что $s$- $d$-обменное заимодействие приводит к участию $s$-электронов в намагниченности. При равнении модели с экспериментом [2] оказалось необходимым предпо-ожить, что магнитные моменты $s$- и $d$-электронов ориентируются анти-араллельно, т. е. что своеобразный нескомпенсированный антиферро-агнетизм представляет универсальное явление.

Имеется также другая точка зрения, согласно которой $s$-электроны грают существенную роль в наличии ферромагнетизма, а обменное взаи-модействие между $d$-электронами, наоборот, препятствует появлению ферромагнетизма. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин [3] в 1929 г. предполо-жили, что ферромагнетизм обусловлен исключительно $s$-электронами, а обменное взаимодействие между $d$-электронами отрицательно, что при-водит к антипараллельной ориентации их спинов. Зинер [4] в своей модели также принял, что обменный интеграл для $d$-электронов отрицателен, а параллельная ориентация их спинов устанавливается благодаря наличию положительного $s$- $d$-обменного взаимодействия.

Ни одна из этих точек зрения не имеет пока строгого теоретического обоснования. Что касается возможности существования ферромагнетизма $s$-электронов, то ответ здесь скорее отрицательный. Хотя Блох [5] и утвер-ждал, что обменное взаимодействие должно вызывать параллельную ориентацию спинов в газе свободных электронов при определенных сред-них расстояниях между ними, Вигнер [6] и затем Пайнс [7] показали, что учет энергии корреляции приводит к невозможности существования ферро-магнетизма газа свободных электронов при любой его плотности. Вместе с тем очевидно, что расчеты Вигнера и Пайнса для газа свободных элек-тронов нельзя считать безоговорочно применимыми к случаю электронов в переходном металле. Поэтому пока имеет смысл обсуждать обе ука-занные точки зрения на роль электронов в возникновении ферромагне-тизма.

Ниже будет рассматриваться модель ферромагнетизма $s$-электронов в рамках зонной теории, подобно тому как Стонер, Мотт, Паулинг (см. [1]) рассматривали намагничивание электронов $d$-полосы, исходя из кри-терия Слэтера-Бете. Предполагается, что выше точки Кюри распределе-ние $s$- и $d$-электронов правильно задается обычной одноэлектронной тео-рией. С понижением температуры до абсолютного нуля положительное обменное взаимодействие между $4s$-электронами и между $4s$- и $3d$-элек-тронами приводит к максимальному намагничиванию электронов в $3d$- и в $4s$-полосах, несмотря на наличие отрицательного обменного взаимо-действия между $3d$-электронами. При этом из-за большой плотности энер-

гетических уровней в $d$-полосе намагничивание $s$-электронов сопровожд
ется переходом половины из них в $d$-полосу, а при повышении темпер
туры эти электроны постепенно возвращаются в $s$-полосу.

На рис. 1 схематически представлено распределение электронов дл
кобальта соответственно при абсолютном нуле и выше точки Кюри. Сл
дует заметить, что при таком процессе намагничивания возрастание кин
тической энергии $s$-электронов меньше, чем в обычно рассматриваем
модели газа свободных электронов. Для оценки этого возрастания, ка
видно из рис. 1, следует брать не параболи
ческую полосу, а полосу такой формы
когда половина $s$-электронов остается в пара
болической полосе, а все остальные элек
троны приобретают одинаковую энергию
равную максимальной энергии электроно
до намагничивания. Если в случае свобод
ного электронного газа разность кинетиче
ских энергий между магнитным и немагнит
ным состоянием (см. [8])

$$\Delta E = E_{\text{М}} - E_{\text{Н}} = \frac{3{,}51}{r_s^2} - \frac{2{,}21}{r_s^2} = \frac{1{,}3}{r_s^2},$$

то, как легко убедиться, для указанной выш
формы энергетической полосы, соответствую
щей переходу $s$-электронов в $d$-полосу,

$$\Delta E = \frac{2{,}95}{r_s^2} - \frac{2{,}21}{r_s^2} = \frac{0{,}74}{r_s^2};$$

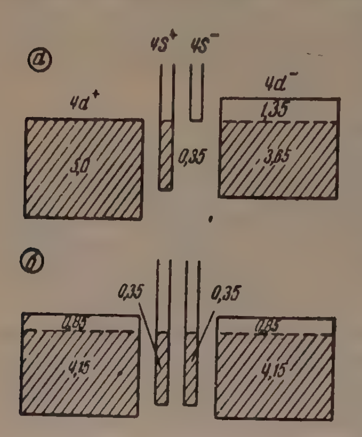



Рис. 1. Электронная структура кобальта: *а* — при абсолютном нуле, *б* — выше точки Кюри

здесь $r_s$ — выраженный в боровских орбитах радиус сферы, приходя
щейся на один электрон; энергия дана в ридбергах.

Приведенная оценка является аргументом в пользу гипотезы ферро-магнетизма $s$-электронов в металлах, хотя здесь и оставлен без внимания вопрос об обменной энергии и энергии корреляции.

Итак, характерными особенностями предлагаемой модели являются, во-первых, своеобразный механизм намагничивания $s$-электронов, приводящий к переходу $s$-электронов в $d$-полосу, к зависимости числа $s$-электронов и дырок в $d$-полосе от температуры и т. д., и, во-вторых, отрицательность обменного интеграла для $d$-электронов. В следующих двух параграфах мы рассмотрим, как согласуются эти предположения с различными экспериментальными данными, в последнем параграфе обсудим возможности дополнительной экспериментальной проверки правильности предложенной модели.

## 2. Намагничивание $s$-электронов

### А. Числа электронов проводимости, определенные из эффекта Холла

В результате систематических исследований эффекта Холла у ферромагнитных сплавов в сильных полях Пью и сотрудники пришли к выводу [9], что из общей холловской эдс можно выделить так называемый обыкновенный эффект Холла, пропорциональный напряженности внешнего магнитного поля, а не намагниченности образца. По значению константы этого эффекта можно обычным путем, как и для немагнитных металлов, рассчитать концентрацию электронов проводимости, если отсутствует дырочная проводимость. В указанных работах исследовались системы Fe — Ni, Ni — Co, Ni — Cu и получены, в частности, следующие выводы, которые легко объяснить на основе предложенной модели:

1) число $s$-электронов примерно вдвое меньше, чем ожидавшиеся 0,5—0,6 электронов на атом;

2) с ростом температуры и с увеличением концентрации меди в сплавах Ni-Cu число $s$-электронов возрастает, приближаясь к ожидаемой величине.

### Б. Атомные магнитные моменты чистых металлов

Известно, что в вопросе об атомных моментах чистых металлов имеются две основные трудности:

1) дробность атомных магнитных моментов, выраженных в магнетонах Бора;

2) расхождение между численными значениями атомных моментов, определенными из ферромагнитных и из парамагнитных измерений.

Значения ферромагнитных моментов $p_f$ находятся из экстраполированных к абсолютному нулю величин намагниченности насыщения. Для обработки измерений парамагнитной восприимчивости выше точки Кюри используется формула Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \tag{1}$$

где

$$C = \frac{n\mu_B^2}{3k} n_p (n_p + 2); \quad p_p = \sqrt{n_p (n_p + 2)}; \tag{2}$$

здесь $\theta_p$ — парамагнитная точка Кюри, $n$ — число атомов, $\mu_B$ — магнетон Бора, $n_p$ — рассчитанное на один атом число электронов, участвующих в намагничивании. Оказывается, что экспериментальные значения $n_p$ не равны $p_f$, причем удовлетворительного объяснения этому факту не найдено. Как видно из рис. 1, для рассматриваемой модели в первом приближении имеют место следующие формулы:

$$p_f = m + 2\sigma, \tag{3}$$

$$n_p = m + 4\sigma; \tag{4}$$

здесь $m$ — число вакантных мест в $d$-полосе, если в ней разместить все $s$- и $d$-электроны, а $\sigma$ — число электронов в $s$-полосе при абсолютном нуле. Определяя по одной из формул (3) или (4) величину $\sigma$, выполнимость второй можно проверять без привлечения дополнительных постоянных. В табл. 1 приведены сравнительные данные для атомных магнитных моментов железа, кобальта и никеля. Экспериментальные значения $p_p$ взяты из работы Саксмита и Пирса [10]; значения $\sigma$ выбраны так, чтобы удовлетворялась формула (3), но необходимо подчеркнуть, что эти значения хорошо согласуются с расчетами зонной структуры никеля и железа, проведенными Круттером, Слэтером и Маннингом [11].

Таблица 1

**Значения атомных магнитных моментов Fe, Co и Ni**

| Металл | $m$ | $\sigma$ | $p_f^{\text{теор}}$ | $p_f^{\text{эксп}}$ | $n_p$ | $p_p^{\text{теор}}$ | $p_p^{\text{эксп}}$ | Интервал температур °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 2 | 0,11 | 2,22 | 2,22 | 2,44 | 3,29 | 3,2 | 900 ÷ 1500 |
| Co | 1 | 0,35 | 1,7 | 1,71 | 2,4 | 3,25 | 3,15 | 1230 ÷ 1450 |
| Ni | 0 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 1,2 | 1,96 | 1,61<br>1,78 | 500 ÷ 850<br>925 ÷ 1200 |

**В. Атомные магнитные моменты бинарных сплавов из ферромагнитных компонентов**

Используя модель коллективизированных электронов, мы вправе применять формулы (3) и (4) для расчета атомных магнитных моментов некоторых бинарных сплавов.

На рис. 2 представлены рассчитанные по формуле (3) значения $\sigma$ для систем Fe—Ni и Fe—Co. Экспериментальные значения $p_f$ для этих сплавов взяты из монографии Бозорта [12]. На кривых помечено, какой тип кристаллической решетки является для данного сплава устойчивым при низких температурах, так как обнаруживается связь между величиной $\sigma$ и характером решетки. Значения $\sigma$ для сплавов с плотно упакованной решеткой понижаются, что может быть вызвано либо различной степенью перекрытия $s$- и $d$-полос в объемноцентрированной и гранецентрированной решетках, либо антипараллельной ориентацией части спинов $d$-электронов под влиянием отрицательного обменного взаимодействия (см. следующий параграф). Кривая для системы Ni—Co не приводится, так как для всех сплавов этой системы значения $\sigma$ практически не изменяются, оставаясь в пределах 0,3÷0,35.

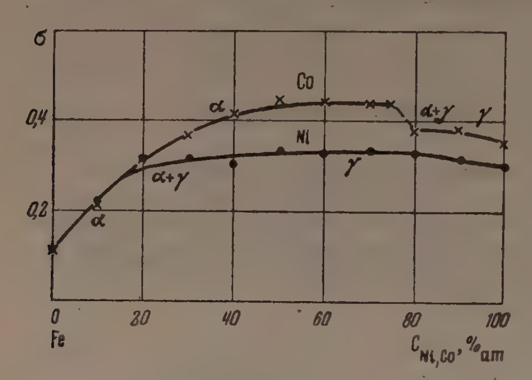



Рис. 2. Концентрация $s$-электронов в железо-кобальтовых и железо-никелевых сплавах

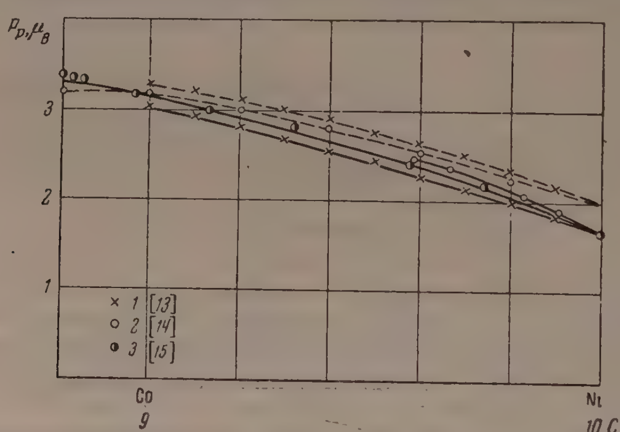



Рис. 3. Атомные моменты бинарных сплавов никеля с железом и кобальтом, полученные из парамагнитных измерений: *1* — сплавы Co-Ni, *2* и *3* — сплавы Fe-Ni; пунктирные кривые — теоретические, сплошные — экспериментальные; литературные ссылки относятся к экспериментальным точкам

На рис. 3 приведены теоретические и экспериментальные данные для парамагнитных атомных моментов сплавов никеля с железом и кобальтом. Данные для системы Fe—Co не могут быть использованы, так как сплавы этой системы претерпевают в точке Кюри фазовый переход.

**Г. Атомные магнитные моменты бинарных сплавов на основе никеля**

Из табл. 1 видно, что рассчитанное значение $p_p$ для никеля больше опытного, тем более, что из двух приведенных там опытных значений следует, по-видимому, выбрать 1,61 (см. п. «Д»). Так как условие, что $s$-электроны не намагничиваются, приводит к заниженному значению $p_p^{\text{теор}}$, а условие, что они

полностью намагничены, — к завышенному, напрашивается вывод, что указанное расхождение можно объяснить при помощи дополнительного предположения о частичном намагничивании $s$-электронов в никеле и его сплавах. Это предположение означает, что в $s$-полосе имеется часть электронов $m'$ со скомпенсированным магнитным моментом, число которых не изменяется при переходе от абсолютного нуля к температуре Кюри, и часть «магнитных» электронов $\sigma'$, число которых удваивается при высоких температурах. Поэтому в данном случае следует использовать формулы (3) и (4) с заменой $m$ и $\sigma$ на $m'$ и $\sigma'$ и из этих соотношений определить $m'$ и $\sigma'$ для никеля. Расчет $n_p$ из экспериментальных данных можно произвести, зная константу Кюри, которая для случая $g = 2$ и $s = {}^1/_2$ принимает вид:

$$C_A = n_p \frac{N\mu_B^2}{k}. \quad (5)$$

Опытное значение $C_A$ для грамм-атома никеля, по различным данным, близка к 0,323 (что соответствует $p_p = 1{,}61$), следовательно, для никеля число электронов, принимающих участие в парамагнетизме выше точки Кюри, равно 0,86, в отличие от 0,6, полученных из ферромагнитных измерений. Оба эти значения получаются из формул (3) и (4), если положить $m' = 0{,}34$ и $\sigma' = 0{,}13$ электронов на атом.

Исходя из этих значений $m'$ и $\sigma'$ для чистого никеля, рассмотрим изменение атомных магнитных моментов в сплавах никеля. Соотношение Садрона (см. [12]), связывающее уменьшение ферромагнитного атомного момента никеля с числом валентных электронов у растворяемого элемента, объясняется в обычной зонной схеме [1] заполнением $d$-полосы этими электронами. При этом каждый введенный с присадкой валентный электрон уменьшает намагниченность насыщения никеля на один боровский магнетон и, следовательно, для исчезновения ферромагнетизма нужно добавить по 0,6 электрона на атом. Аналогичное объяснение закономерности Садрона можно дать и в модели ферромагнетизма $s$-электронов. Иначе говоря, цифра 0,6 электрона на атом не зависит от того, намагничены ли $s$-электроны полностью или частично. Так, при выбранных выше значениях $m'$ и $\sigma'$ для исчезновения ферромагнетизма нужно заполнить 0,47 вакантных мест в $3d$-полосе и 0,13 мест в $4\,s$-полосе, следовательно, каждый введенный с присадкой избыточный электрон гасит один боровский магнетон.

По-иному обстоит дело с уменьшением атомных моментов, полученных из парамагнитных измерений. Здесь также исчезновение температурно-зависимого парамагнетизма должно наступить при добавлении 0,6 электрона на атом, но при этом из участия в парамагнетизме выбывают магнитные моменты 0,86 электрона на атом. Поэтому каждый введенный с присадкой электрон гасит магнитный момент $\frac{0{,}86}{0{,}6} = 1{,}43$ электронов и, если экстраполировать величину изменения константы Кюри $\Delta C_A$ к 100% содержания растворяемого элемента, то это изменение на каждый валентный электрон должно быть равно $0{,}375 \cdot 1{,}43 = 0{,}536$. Обработанные Неелем [16] данные Мандерса [17] для сплавов никеля с медью, алюминием, титаном, оловом, сурьмой, ванадием, вольфрамом и молибденом приводят к значению $\Delta C_A$, равному 0,513.

### Д. Температурно независимый парамагнетизм сплавов никеля

Как показали эксперименты многих исследователей (см., например, [14, 17]), парамагнитная восприимчивость никеля и его сплавов может быть выражена следующей формулой:

$$\chi = \chi_k + \frac{C}{T - \theta_p}; \quad (6)$$

где $\chi_k$ — температурно независимый член, а $C$ — постоянная Кюри, и которой по формуле (5) находится величина $n_p$. Естественно предположить, что наличие температурно независимого парамагнетизма связано с теми $s$-электронами, которые не участвуют в ферромагнетизме. Так как $m'$ растет с уменьшением $\sigma'$, то следует ожидать увеличения $\chi_k$ при уменьшении $p_f$ или $C$. Действительно, из измерений Мандерса следует что во всех перечисленных в конце предыдущего пункта сплавах никеля где магнитный момент резко падает с увеличением концентрации присадки, $\chi_k$ растет. В случае слабого уменьшения (Ni-Au, Ni-Pt), постоянства (Ni-Pd) и увеличения (Ni-Mn) магнитного момента точность измерений автора позволяет сделать вывод только о том, что величина $\chi_k$ заметно не растет. Наконец, Фалло [14] установил, что в железо-никелевых сплавах величина $\chi_k$ действительно падает с ростом концентрации железа.

Следует подчеркнуть, что разделение $s$-электронов на электроны обусловливающие температурно зависимый парамагнетизм, и электроны определяющие часть восприимчивости, не зависящую от температуры весьма искусственно. Последовательная теория должна дать единую формулу для сложной температурной зависимости парамагнитной восприимчивости всего электронного газа и тем самым вложить определенный смысл в понятия, употребляемые здесь при схематическом, модельном рассмотрении вопроса.

### Е. Фактор спектроскопического расщепления

Определяемое из опытов по ферромагнитному резонансу отношение магнитного момента к механическому, так называемый фактор спектроскопического расщепления (ф. с. р.) $g$, как правило, больше 2: это объясняется наличием спин-орбитального взаимодействия [18]. Эффект спин-орбитального взаимодействия должен сильно сказываться на величине $g$ для $d$-электронов, но для слабо связанных с решеткой $s$-электронов $g$ можно полагать равным 2. В таком случае величина $g$ будет сильно зависеть от относительной концентрации $s$- и $d$-электронов, принимающих участие в ферромагнетизме, и эта зависимость выразится формулой

$$g = (1-x)\, g_d + x g_s, \qquad (7)$$

где $g$ — опытное усредненное значение ф. с. р., $x$ — относительная концентрация $s$-электронов, $g_d$ и $g_s$ — ф. с. р. соответственно для $d$- и $s$-электронов.

Недавно появилась работа Стендли и Райха [19], в которой приведены результаты измерений $g$ для никеля и его сплавов с медью, алюминием, сурьмой и марганцем. Первые три сплава относятся к группе, где относительная концентрация $s$- и $d$-электронов не меняется при изменении содержания присадки (как это следует из п. «Г»). Действительно, опыт показывает, что в никеле и системах Ni—Cu, Ni—Al, и Ni—Sb величина $g$ постоянна и равна $2{,}19 \pm 0{,}02$. Так как для никеля $x = \frac{0{,}13}{0{,}6} = 0{,}217$ и $g_s = 2{,}0$, мы находим из формулы (7), что $g_d = 2{,}24$. В системе Ni—Mn $g$ уменьшается до $2{,}11 \pm 0{,}02$ для сплава с концентрацией марганца $13{,}5\,\%_{\text{ат}}$, при которой атомный момент сплава примерно равен магнитному моменту никеля [19]. Полагая, что при этой концентрации все $s$-электроны намагничены, т. е. что $x \sim 0{,}5$, мы получаем из формулы (7) значение 2,12, согласующееся с опытом.

## 3. Отрицательность обменного интеграла для $d$-электронов

### А. $\alpha$- и $\gamma$-железо

Магнитная объемноцентрированная ($\alpha$) и немагнитная гранецентрированная ($\gamma$) модификации железа мало различаются по величине ближайшего расстояния между атомами: 2,48 Å у $\alpha$-железа и 2,52 Å

у $\gamma$-железа при комнатной температуре (20). Зинер [4] указал, что этот непонятный с точки зрения критерия Слэтера — Бете факт можно объяснить увеличением координационного числа с 8 до 12, что, в свою очередь, вызывает рост энергии $d$-обменного взаимодействия. Однако подход к этому факту с атомной точки зрения заставил его постулировать для $\alpha$-железа упорядоченную антиферромагнитную структуру с нескомпенсированными моментами подрешеток. Как это видно из п. «Б» предыдущего раздела, принятая нами зонная схема позволяет, не вводя этого усложняющего предположения, считать $\alpha$-железо нормальным ферромагнетиком, а $\gamma$-железо — антиферромагнетиком. Такой подход особенно эффективен при рассмотрении свойств бинарных магнитных сплавов.

### Б. $\alpha$- и $\gamma$-переход и точка Кюри в системе Fe — Co

В бинарной системе Fe—Co в широком интервале концентраций (примерно 15÷70 %) кобальта наблюдается единственное в своем роде явление — температура фазового перехода из $\alpha$- в $\gamma$-модификацию и точка Кюри совпадают [12]. Объяснение такое же, как в предыдущем пункте: увеличение числа ближайших соседей у каждого атома при фазовом переходе приводит к разрушению ферромагнетизма и превращает сплав в антиферромагнетик.

### В. Зависимость точки Кюри от концентрации железа в системе Fe — Ni

Бинарные сплавы системы железо—никель в интервале концентраций железа 0÷60 % кристаллизуются при низких температурах в кубической гранецентрированной решетке. Увеличение числа атомов железа в плотно упакованной решетке твердого раствора приводит к увеличению перекрытия $d$-оболочек соседних атомов. По мере увеличения вклада $d$-обменного члена в молекулярное поле точка Кюри должна понижаться. Действительно, начиная с 30%-ной концентрации железа и выше точка Кюри понижается, стремясь к нулю при содержании железа в сплаве около 70 % [12]. При бо́льших концентрациях железа в сплаве точка Кюри повышается из-за наличия $\alpha$-фазы.

Мы видим, что понижение точки Кюри в железо-никелевых сплавах инварной области можно объяснить влиянием отрицательного $d$-обменного взаимодействия. Роль этого взаимодействия особенно велика именно в инварной группе сплавов, на границе исчезновения ферромагнетизма, и возможно, что этим обстоятельством объясняется не только ход изменения точки Кюри, но и ряд других физических аномалий инварных сплавов. Например, наличие больших отрицательных обменных сил может объяснить повышенную восприимчивость парапроцесса и объемную магнитострикцию этих сплавов и т. д. В следующем пункте мы рассмотрим особое поведение инварных сплавов в отношении смещения точки Кюри под давлением.

### Г. Смещение точки Кюри при всестороннем сжатии

Если задать определенный вид кривой зависимости обменного интеграла от межатомного расстояния, то можно оценить, как изменится точка Кюри при всестороннем сжатии. Такие расчеты были проделаны Неелем [21], но недавние измерения Патрика [22] их не подтвердили.

В связи с рассматриваемой моделью можно искать объяснение эффекту смещения точки Кюри на ином пути. Молекулярное поле, грубо говоря, складывается из двух частей, действующих в противоположном направлении. Когда вклад $d$-обменных сил велик, молекулярное поле мало и точка Кюри низка, когда он пренебрежимо мал, должны достигаться максимальные значения точки Кюри. Будем считать, что обменный интеграл для $d$-электронов из-за входящей в собственную функцию экспоненты радиуса

более резко зависит от изменения расстояния между атомами металла, чем обменный интеграл для $s$-электронов и $s$- и $d$-электронов. Тогда, при прочих равных обстоятельствах, должно выполняться следующее правило: смещение точки Кюри под действием всестороннего сжатия у металлов с высокой точкой Кюри меньше, чем у металлов с низкой точкой Кюри. Применение этого правила ограничено тем, что на величину смещения точки Кюри должна влиять крутизна $d$-обменного интеграла, т. е. его производная по межатомному расстоянию.

Тем не менее, это правило позволяет объяснить изменение величины и знак эффекта для различных материалов, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

**Изменение точки Кюри у металлов и сплавов под влиянием всестороннего сжатия**

| Металл | θ, °К | Изменение θ, % на 1000 атм |
|---|---|---|
| Co | 1393 | $<0{,}07$ * |
| Fe | 1043 | $\leqslant 0{,}01$ ** |
| 96 % Fe + 4 % Si | 1003 | $<0{,}01$ |
| 90 % Fe + 10 % Si | 888 | $\leqslant 0{,}025$ |
| 32 % Fe + 68 % Ni | 879 | $<0{,}015$ |
| 62 % Fe + 38 % Ni | ~520 | −0,49 *** |
| 64 % Fe + 36 % Ni | 483 | {−0,74; −0,79 *** |
| 68 % Fe + 32 % Ni | ~370 | −1,23 *** |
| 70 % Fe + 30 % Ni | 353 | −1,64 |

Для никеля и его сплавов, где эффект имеет положительный знак, нельзя применять указанное правило, так как здесь снижение точки Кюри связано не с увеличением вклада $d$-обменных сил, а с уменьшением атомного магнитного момента. Можно поэтому предполагать, что эффект повышения точки Кюри в данном случае вызван увеличением $s$-$s$- и $s$-$d$-обменного взаимодействий при всестороннем сжатии.

## 4. Эксперименты для проверки модели

### А. Значения $g$-фактора выше и ниже точки Кюри

Как видно из п. «Б» и «Г» раздела 2, величина относительной концентрации $s$-электронов $x$ должна быть различной для ферромагнитного и парамагнитного состояний. Так, например, для кобальта ниже точки Кюри $x = \frac{0{,}35}{1{,}7} = 0{,}2$ и выше точки Кюри $x = \frac{0{,}7}{2{,}4} = 0{,}3$. Для никеля величина $x$ также возрастает до 0,3. Поэтому измерение величины $g$ методом ферромагнитного резонанса ниже точки Кюри и методом парамагнитного резонанса выше точки Кюри может служить средством экспериментальной проверки как гипотезы о ферромагнетизме $s$-электронов, так и гипотезы о частичном намагничивании $s$-электронов в никеле и его сплавах. И в случае кобальта, и в случае никеля $g$-фактор выше точки Кюри должен уменьшиться примерно на 0,02.

### Б. Значения $g$-фактора для сплавов Ni-Mn

Уменьшение $g$-фактора с ростом содержания марганца в системе Ni—Mn объяснялось в п. «Е» предыдущего раздела увеличением относительной концентрации $s$-электронов. Легко видеть, что если предложенное

* Теоретическое значение Нееля —0,33.
** Теоретическое значение Нееля +0,075.
*** Данные Белова [23].

объяснение справедливо, то при дальнейшем увеличении содержания марганца фактор $g$ должен снова увеличиваться. Например, для упорядоченного сплава $Ni_3Mn$ атомный магнитный момент приблизительно равен одному боровскому магнетону [12]. Максимальное значение магнитных $s$-электронов, а следовательно, и величины $x$ есть 0,3, поэтому для этого сплава $g$ не может быть меньше, чем 2,17, если не изменится константа спин-орбитального взаимодействия. Данный метод экспериментальной проверки участия $s$-электронов в ферромагнетизме особенно желателен, так как здесь требуется применить уже опробованную методику к плавам измененной концентрацией марганца.

### В. Парамагнитная восприимчивость сплава $Ni_3Mn$

Имеет смысл исследовать температурную зависимость парамагнитной восприимчивости сплава $Ni_3Mn$ в упорядоченном и разупорядоченном состояниях. В первом случае константа Кюри будет большой: величину ее можно оценить по формулам (3) и (4), а $\chi_k$ должно равняться нулю. Во втором случае $C$ должно резко уменьшиться, а $\chi_k$ — возрасти.

### Г. Ферромагнетизм $\gamma$-фазы железо-кобальтовых сплавов

При малых концентрациях железа в сплавах системы Fe—Co точка Кюри уменьшается с увеличением содержания железа [12]. Можно было бы ожидать, что при еще бо́льших концентрациях железа в сплавах $\gamma$-фазы появится область, аналогичная инварной области в системе Fe—Ni. Однако, начиная с концентраций железа 20—25, % $\gamma$-фаза становится при низких температурах неустойчивой. Было бы желательно при помощи легирования и термообработки получить устойчивую при низких температурах $\gamma$-модификацию железо-кобальтовых сплавов с содержанием железа $30 \div 80$ %. В этом интервале, по-видимому, удалось бы найти «инварные» железо-кобальтовые сплавы, значения точек Кюри которых можно оценить, экстраполируя кривую зависимости температуры Кюри в области устойчивой $\gamma$-фазы к составам с большой концентрацией железа. Обнаружение таких сплавов явилось бы подтверждением гипотезы об отрицательности обменного интеграла для $d$-электронов.

Итак, предложенная модель позволяет не только объяснить многие опытные факты, но и наметить пути экспериментальной проверки правильности ее исходных положений. Это особенно важно, так как уже существует несколько более или менее разработанных моделей электронной структуры ферромагнетиков — Паулинга, Стонера — Вольфарта [24], Вонсовского, Зинера, Бадера — Ганцхорна—Делингера [25] (не говоря уже о моделях, привлекающихся для объяснения отдельных свойств ферромагнетиков), и только постановка специальных опытов, однозначно связанных с посылками той или иной модели, позволит выяснить, какая из этих моделей заслуживает уточнения и развития в рамках последовательной теории.

Пользуюсь случаем, чтобы поблагодарить Е. И. Кондорского, С. В. Тябликова и В. Л. Бонч-Бруевича за ряд ценных замечаний при обсуждении настоящей работы.

Физический факультет Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

### Цитированная литература

1. Вонсовский С. В., Шур Я. С., Ферромагнетизм, гл. II —ГИТТЛ, М.,— Л., 1948.
2. Вонсовский С. В., Власов К. Б., ЖЭТФ, 25, 327 (1953).
3. Дорфман Я. Г., Кикоин И. К., ЖРФХО, 51, 159 (1929); ZS. Phys., 54, 289 (1929).

4. Zener C., Phys. Rev., 81, 440 (1951); 82, 403 (1951); 83, 299 (1951); 85, 324 (1952)
5. Bloch F., ZS. Phys., 57, 545 (1929).
6. Wigner E., Phys. Rev., 46, 1002 (1934); Trans. Far. Soc., 34, 678 (1938).
7. Pines D., Phys. Rev., 92, 626 (1953).
8. Бете Г., Зоммерфельд А., Электронная теория металлов, стр. 157.— ОНТИ, М.—Л., 1938.
9. Pugh E. M., Phys. Rev., 97, 647 (1955); Foner S., Phys. Rev., 99, 1079 (1955).
10. Sucksmith W., Pearce R. R., Proc. Roy. Soc., A167, 189 (1938).
11. Krutter H. M., Phys. Rev., 48, 664 (1935); Slater J. C., Phys. Rev., 49 537, 931 (1936); Manning M. F., Phys. Rev., 43, 190 (1943).
12. Бозорт Р., Ферромагнетизм.— ИЛ, М., 1956.
13. Bloch O., Ann. Chim. Phys., 26, 5 (1912).
14. Fallot M., J. Phys. Radium., 5, 153 (1944).
15. Peschard M., Revue de Mét. 22, 490, 581, 663 (1925).
16. Néel L., Ann. de Phys., 5, 232 (1936).
17. Manders R. S., Ann. de Phys., 5, 167 (1936).
18. «Ферромагнитный резонанс», сб. статей, стр. 68—98, 101.—ИЛ, М., 1952.
19. Standley K. J., Reich K. H., Proc. Phys. Soc., B 68, 713 (1955).
20. Барретт Ч. С., Структура металлов, стр. 670.—Металлургиздат, М.—Л., 1948
21. Néel L., Le Magnétisme, vol. 2, p. 65.—1939.
22. Patrick L., Phys. Rev., 93, 384 (1954).
23. Дорфман Я. Г., Магнитные свойства и строение вещества, стр. 361.— ГИТТЛ, М.—Л., 1955.
24. Stoner E. C., Proc. Roy. Soc., A 165, 372 (1938); 169, 339 (1939); Wolfarth E. P. Phil. Mag., 40, 708, 1095 (1949); 41, 534 (1950); 42, 374 (1951).
25. Bader E., Ganzhorn K., Dehlinger U., ZS. f. Phys., 137, 190 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. ВАЛЕНТА

# К ТЕОРИИ СПОНТАННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ТОНКИХ СЛОЕВ

## Введение

В последнее время обращается все больше внимания на магнитные свойства тонких слоев. Теория их спонтанной намагниченности разработана впервые Клейном и Смитом [1], которые применили метод спиновых волн для случая простой кубической решетки, состоящей из атомов со спином $^1/_2$ и плоскостью (100), ориентированной параллельно поверхности тонкого слоя. В основе их расчетов лежит предположение, что тонкий слой можно характеризовать как неограниченную среду, подчиняющуюся граничным периодическим условиям Блоха, при этом один из периодов является малым и равен толщине слоя. Применимость такой теории ограничена не только самим приближением спиновых волн, но также тем простым фактом, что ни один известный ферромагнетик не имеет такой решетки. Другой недостаток теории заключается в ограничении ее применимости случаем параллельного расположения двух плоскостей — плоскости тонкого слоя и плоскости (100) решетки и в ограничении случаем спина $^1/_2$. Вследствие приведенных соображений теория Клейна—Смита может давать в области низких температур лишь приближенные оценки. Однако, как показывает опыт, теория Клейна—Смита правильно предсказывает характер зависимости спонтанной намагниченности и температуры Кюри от толщины тонких слоев. Более подробному сравнению теории с опытом препятствуют не только трудности принципиального характера, но также и недостаток экспериментальных работ в области низких температур.

Дриго [2], а также Криттенден и Гофманн [3] пытались модифицировать теорию Клейна—Смита так, чтобы ее можно было применить в области более высоких температур. Не входя в подробности, можно сказать, что такие поправки, позволяющие применять результаты спин-волновой теории вне области низких температур, носят только предварительный характер, как признают это и сами авторы этих поправок.

Поэтому мы попытались в настоящей работе создать теорию, которая соответствовала бы спин-волновой теории Клейна и Смита, подобно тому, как для массивных образцов теория Гайзенберга соответствует спин-волновой теории Блоха. При этом мы исходили из обобщения понятия магнитных подрешеток.

Введение понятия магнитных подрешеток Неелем заключается в основном в разделении всех атомов данного образца на несколько групп эквивалентных с физической точки зрения частиц (т. е. одинаковых частиц, находящихся в одинаковых физических условиях) — магнитных подрешеток. В тонком слое, который мы будем в настоящей работе рассматривать всегда как неограниченный однородный идеальный плоский слой, находящийся в вакууме и состоящий из атомов одного сорта, физически эквивалентны атомы, находящиеся в одноатомных плоскостях с одинаковым расстоянием от поверхности слоя (рис. 1), состоящего из $n$ одноатомных плоскостей. Поэтому можно рассматривать этот слой как после-

довательность магнитных подрешеток — отдельных одноатомных плоскостей, параллельных к поверхности. В отличие от случая антиферромагнетиков и ферромагнетиков, отдельные подрешетки здесь не вкладываются одна в другую, но прикладываются постепенно одна к другой.

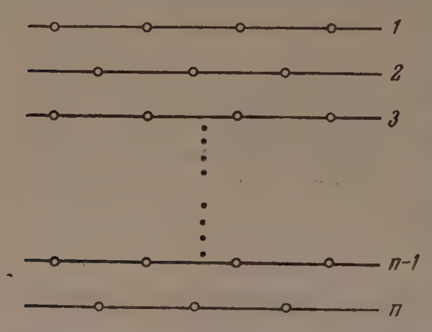



Рис. 1. Схематическая модель однородного плоского слоя, состоящего из $n$ одноатомных плоскостей

Для такой системы подрешеток в области более высоких температур можно применить и гайзенберговскую теорию, и теорию молекулярного поля, а также можно ожидать эквивалентности результатов обеих теорий.

Замечательно при этом следующее обстоятельство: если мы перейдем к слоям, практически бесконечно толстым, то отдельные одноатомные плоскости — подрешетки станут практически эквивалентными и наша трактовка молекулярных полей перейдет в первоначальную трактовку Вейсса. Наоборот, в случае очень тонких слоев наша теория эквивалентна теории Нееля, как видно из простого примера антиферромагнетика, имеющего решетку типа NaCl. Если мы вырежем из такого материала слой с поверхностью, перпендикулярной к плоскости (100), и уменьшим его толщину до двух одноатомных плоскостей, подрешетки Нееля перейдут в эти две одноатомные плоскости и станут, таким образом, подрешетками в нашем смысле. Можно поэтому предположить, что и обобщенная теория, если она правильна, должна отвечать действительности с той же степенью точности, как и теория Вейсса—Нееля.

Рассмотрим эту проблему сначала с точки зрения квантовой механики.

## 1. Гайзенберговская квантовая теория тонких слоев

При попытке разработать квантовомеханическую теорию можно исходить из гайзенберговской теории в форме, данной ей Блохом [4] (см. также [6]), применяющей метод энергетических центров тяжести. Можно применить простую модель слоя, состоящего из одноэлектронных атомов, и принять во внимание только обменную часть оператора энергии. Если потом окажется, что результаты аналогичны тем, которые получаются при применении метода молекулярного поля, тогда выгодно перейти к применению этого метода. Идея магнитных подрешеток проявится в том, что относительно волновой функции всей системы электронов тонкого слоя мы предположим, что ее можно выразить приближенно как волновую функцию состояния, в котором компоненты магнитного момента отдельных подрешеток в направлении магнитного поля имеют определенные значения. Этим обстоятельством можно потом пользоваться при введении центров тяжести. Исходя из этих соображений, оказывается возможным создать теорию, которую, как видно из сравнения, можно рассматривать как формальное обобщение теории Власова и Ишмухаметова [6], разработанной ими для ферромагнетиков и антиферромагнетиков, на случай $n$ подрешеток, если мы идентифицируем понятие подрешетки Власова и Ишмухаметова (т. е. Нееля) с нашим понятием подрешетки как одноатомной плоскости. Мы приходим, таким образом, к тому результату, что спонтанные намагниченности отдельных подрешеток $y_i = J_i/J_{oi}$ (при $i = 1, 2, \ldots, n$), где $J_i$ — намагниченность при данной температуре и $J_{oi}$ — намагниченность насыщения (отнесенные к единице поверхности), определяются следующими уравнениями:

$$y_i = \mathrm{th}\left\{1/kT\left[\left(A/2\sum_{k=1}^{n} s_{ik}y_k\right) + \beta H\right)\right]\right\} =$$

$$= B_{1/2}\left\{1/kT\left[\left(A/2\sum_{k=1}^{n} s_{ik}y_k\right) + \beta H\right]\right\} \quad (i = 1, 2, \ldots, n); \qquad (1)$$

здесь $k$ — постоянная Больцмана, $A$ — обменный интеграл, образованный волновыми функциями ближайших атомов, $s_{ik}$ — число ближайших соседей атома $i$-той одноатомной плоскости в $k$-той одноатомной плоскости, $\beta$—магнетон Бора и $H$ — напряженность магнитного поля.

Как видно из самой формы уравнения (1), мы получили бы те же результаты, если бы уже с самого начала пользовались понятием молекулярных полей с напряженностями, пропорциональными намагниченностям отдельных одноатомных слоев. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться непосредственно методом молекулярного поля и обобщим уравнение (1) на случай произвольных значений $J$ таким же образом, как это делается в теории массивных образцов, а именно, путем введения общей функции Бриллюэна $B_J(x)$ и $x = \frac{\beta H}{kT}$.

## 2. Теория молекулярных полей тонких слоев

При помощи метода молекулярного поля мы рассчитали зависимости спонтанной намагниченности у тонких слоев ферромагнитных элементов Fe, Co, Ni от числа одноатомных плоскостей $n$ (т. е. от толщины этих

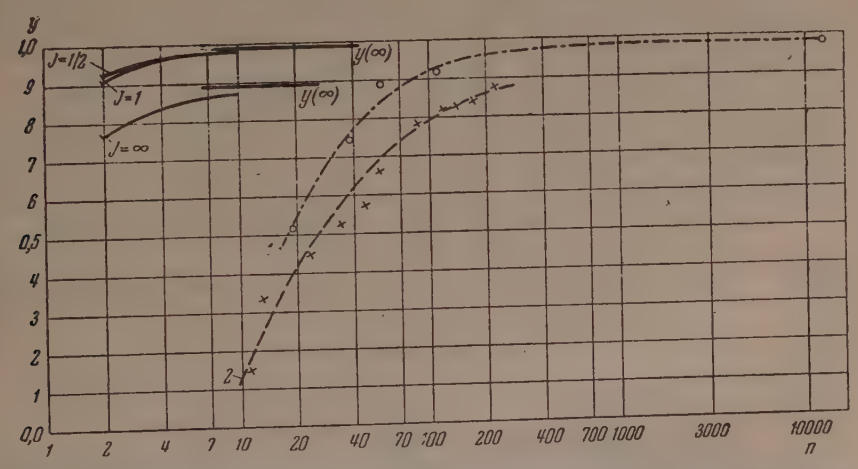



Рис. 2. Сравнение наших расчетных кривых зависимости спонтанной намагниченности у тонкого слоя Fe с ориентацией решетки (100) от числа одноатомных плоскостей $n$ с экспериментальными данными Дриго (1) и Рейнке (2)

слоев). Кривые, которые представляют эту зависимость для различных ориентаций решетки, приведены на рис. 2—5. Для сравнения на этих рисунках представлены также и известные в настоящее время экспериментальные данные, а именно данные Дриго [2], Криттенден—Гоффманна [3] и Рейнке [7]. Из рис. 2 видно, что кривые для $J = 1/2$ и $J = 1$ у Fe (100) сравнительно мало различаются, так же как и в прочих изучаемых случаях; поэтому мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением обоих предельных случаев $J = 1/2$ и $J = \infty$. Из приведенных рисунков видно, что теория находится в качественном согласии с опытом. Количественное согласие, однако, уже менее удовлетворительно. Мы увидим в дальней-

шем, что возможно привести некоторые соображения для объяснения этог
обстоятельства. Из приведенных рисунков далее видно, что из наше
теории следует возможность существования спонтанной намагниченност
у Ni и Co даже для случая двухмерных решеток.

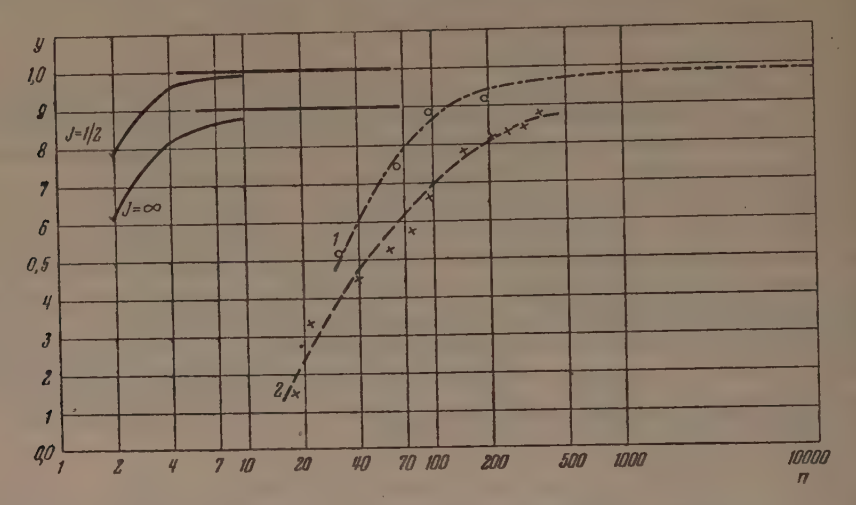



Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для случая ориентации решетки (111)

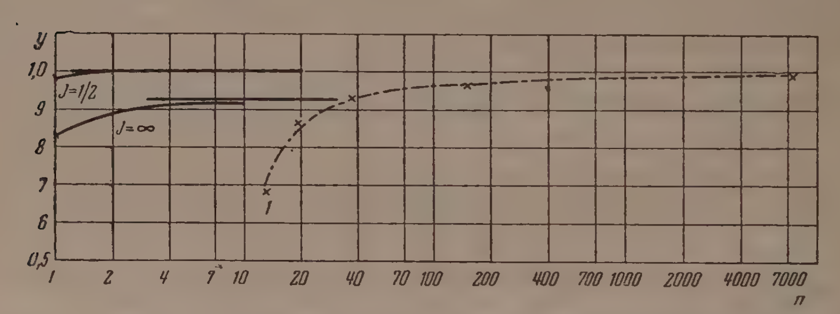



Рис. 4. То же, что на рис. 2, но для слоя Co с ориентацией решетки (0001)

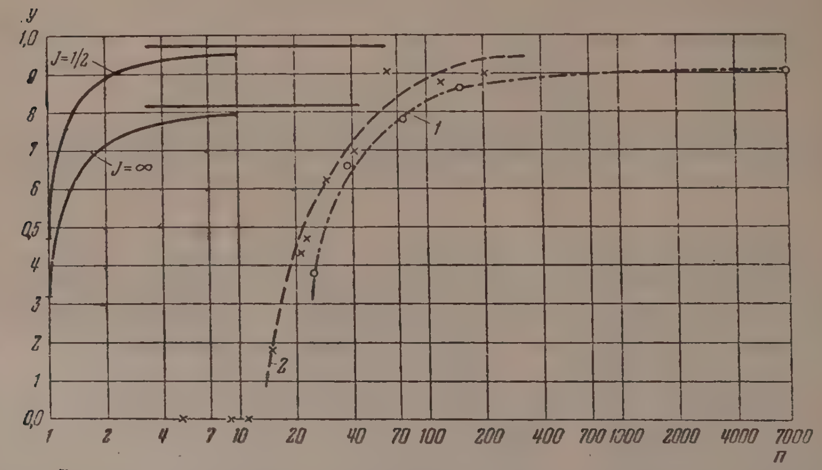



Рис. 5. То же, что на рис. 2, но для слоя Ni, с ориентацией решетки (111). Сравнение проводится с данными Дриго (*1*) и Криттенден—Гофманна

В предлагаемой теории можно также рассчитать температуры Кюри онких слоев $T_c^{(n)}$ в зависимости от толщины (т. е. от числа одноатомных лоскостей $n$); $T_c^{(n)}$ находятся из решения характеристического уравнения:



$$|s_{ik} - \lambda\delta_{ik}| = 0, \tag{2}$$

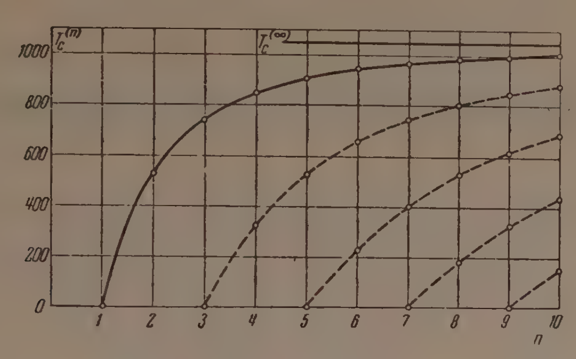



Рис. 6. Теоретическая зависимость точки Кюри $T_c$ тонкого слоя Fe с ориентацией решетки (100) от числа одноатомных плоскостей $n$. Сплошной кривой придается физический смысл

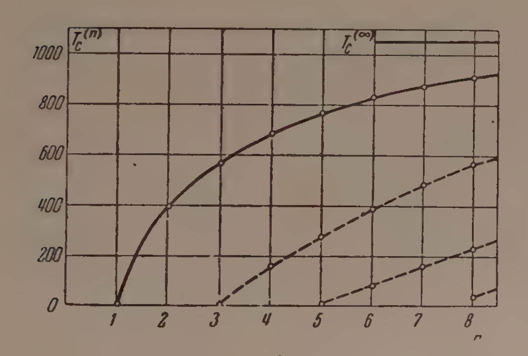



Рис. 7. То же, что на рис. 6, но для случая ориентации решетки (111)

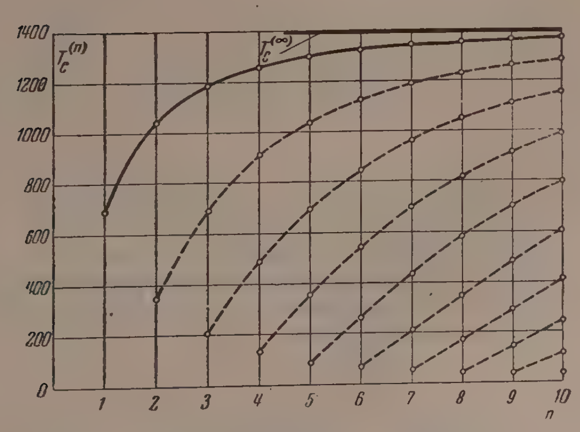



Рис. 8. То же, что на рис. 6, но для слоя Co с ориентацией решетки (0001)

представляющего для слоя из $n$ одноатомных плоскостей секулярно[е] уравнение $n$-ого порядка, где

$$\lambda(T)=\frac{3J}{J+1}\cdot\frac{1}{\alpha}T,$$

$$\alpha=\frac{3J}{J+1}\cdot\frac{T_c^{(\infty)}}{s},\quad s=\sum_{k=-\infty}^{+\infty}s_{ik}.$$

Все корни в (2) вещественны. Из них необходимо выбрать те, которы[е] имеют физический смысл. Возможные величины $T_c^{(n)}$ для тонких слоев Fe,

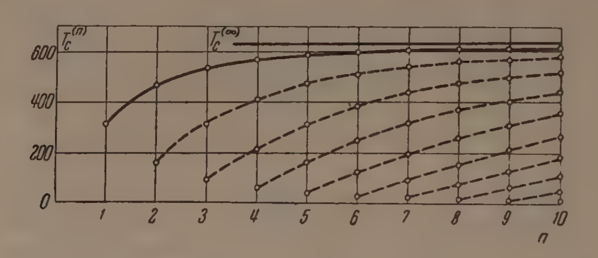



Рис. 9. То же, что на рис. 6, но для слоя Ni с ориентацией решетки (111)

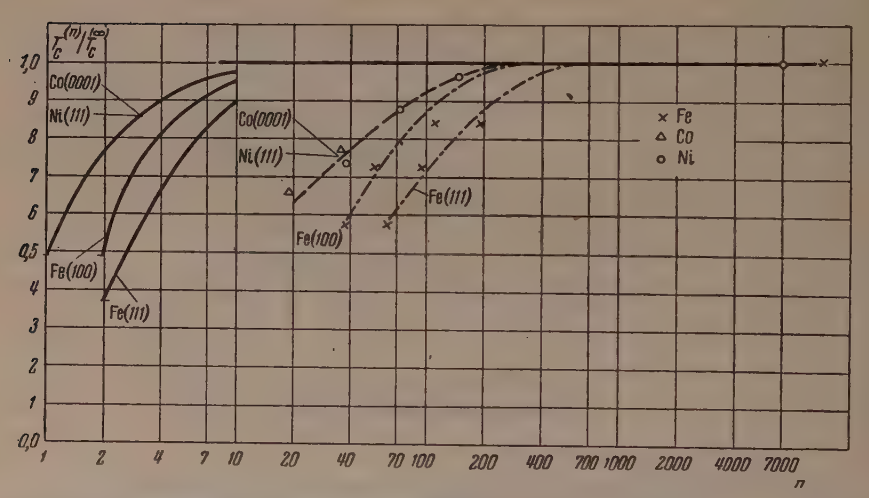



Рис. 10. Сравнение теоретической зависимости относительной точки Кюри от числа одноатомных плоскостей с экспериментальными данными Дриго для Fe, Co и Ni

Co, Ni даны для $n=1, 2,\ldots,10$ на рис. 6—9. Кривые, имеющие физический смысл, представлены сплошными линиями.

Для уравнения (2) характерно то обстоятельство, что между его корнями для Fe, Co и Ni с определенными ориентациями решетки получаются простые соотношения, не зависящие от толщины слоя. Так, например, для Ni (111) и Co (0001) мы получим:

$$\left(\frac{T_c^{(n)}}{T_c^{(\infty)}}\right)_{\text{Co}}=\left(\frac{T_c^{(n)}}{T_c^{(\infty)}}\right)_{\text{Ni}} \tag{3}$$

при $n = 1,2,\ldots$ Аналогично для Fe (100) и Ni (111) и Fe (100) и Co (0001) получаются соотношения:

$$2\left(\frac{T_c^{(n)}}{T_c^{(\infty)}}\right)_{\text{Co}} - \left(\frac{T_c^{(n)}}{T_c^{(\infty)}}\right)_{\text{Fe}} = 1, \tag{4а}$$

$$2\left(\frac{T_c^{(n)}}{T_c^{(\infty)}}\right)_{\text{Ni}} - \left(\frac{T_c^{(n)}}{T_c^{(\infty)}}\right)_{\text{Fe}} = 1 \tag{4б}$$

при $n = 1, 2,\ldots$ К сожалению, сейчас невозможно сделать сравнение этих соотношений с опытом из-за недостатка экспериментальных данных.

## 3. Обсуждение результатов

Несмотря на то, что имеется много экспериментальных работ, касающихся свойств тонких слоев, мы могли сравнить наши результаты только с экспериментальными данными трех указанных выше работ [2, 3, 7]. Из них только в [2], кроме спонтанной намагниченности, изучается также $T_c^{(n)}$, причем только для части образцов. Несмотря на это весьма неудовлетворительное основание для сравнения теории с экспериментом, мы должны попытаться сделать из данного материала некоторые заключения. Прежде всего замечательно, что, согласно экспериментальным кривым, имеющим в основном тот же характер, что и теоретические кривые, спонтанная намагниченность исчезает в более толстых слоях, чем следует из теории. При этом, однако, измеренные для $T_c^{(n)}$ величины не снижаются, как видно на рис. 10, ниже границы, вытекающей из теории.

Посмотрим, каким образом можно объяснить указанное расхождение.

Одной из причин этого расхождения может оказаться то, что реальные слои находятся не в вакууме и получены на твердом теле — стекле (в [3,7]) и меди (в [2]); кроме того, измерения обыкновенно проводятся на воздухе. В некоторых случаях тонкие слои покрываются защитным слоем SiO [3]. Соприкосновение с другой средой может приводить к ряду явлений, нарушающих идеальные условия. Прежде всего, поверхность основы никогда не бывает идеально плоская, поэтому даже в таких точных измерениях, какие проводились в [3], отклонения от идеальной плоскости оцениваются в 6 Å, чему соответствуют две-три одноатомные плоскости. Другим осложнением, по-видимому, может оказаться диффузия из одной среды в другую.

К сожалению, этот вопрос до сих пор очень мало изучен, но некоторые сведения могут дать измерения Матано [8], который исследовал диффузию в системах Ni и Cu; по-видимому, из его измерений можно сделать заключение, что диффузия в нашем случае не играет почти никакой роли. То же можно предполагать в случае стеклянных подложек. Более важным является другой вид диффузии, а именно окисление, которое очень трудно исключить; так, например, Криттенден и Гоффманн [3], измерявшие магнитные свойства тонких слоев, пытались защитить свои слои покрытием толщиной до 200 Å, но нашли, что при соприкосновении тонких слоев с воздухом в них образовывался оксидный слой толщиной до 20 Å(!), который далее продолжал утолщаться. Подобным образом констатировали возникновение оксидного слоя также и другие авторы. Как мы видим, одно из возможных объяснений наблюдавшегося исчезновения спонтанной намагниченности даже при больших толщинах состоит в том, что доля магнитного слоя в полной толщине слоя была небольшой, а при определении толщины слоя вместе с магнитным слоем измерялся также и немагнитный или менее магнитный оксидный слой. У оксидных слоев, кроме того, важную роль играет также и структура, так как слой тоже может иметь магнитные свойства. К сожалению, вопрос этот до сих пор недостаточно изучен.

Другим осложнением является стремление тонких слоев к образованию зернистой структуры, как показывают некоторые микросъемки, главным образом съемки, сделанные при помощи электронного микроскопа (см., например, [9]). Не исключается, что зернистая структура встречается даже чаще, чем структура компактная. Ясно, что такая зернистая структура отразится на магнитных свойствах тонких слоев. Поэтому необходимо точно определить действительный вид изучаемого слоя. В работах, которые мы могли сравнить с нашими результатами, на этот вопрос не обращалось достаточного внимания. Только Криттенден и Гоффманн пытались показать при помощи косвенного метода компактность их слоев. Видно, что отклонения будут зависеть главным образом от того, играет ли решающую роль объем или поверхность.

Значительное затруднение возникает также в самом измерении толщины тонких слоев. Все обыкновенно применяемые методы, в том числе и те методы, которые применялись в работах [2, 3, 7], пригодны главным образом для относительно толстых слоев, но менее пригодны для тонких. У всех этих методов есть определенная эффективная толщина, причем у каждого метода — своя (см., например, [10], а также [9]). Поэтому весьма возможно, что для самых тонких слоев уже само измерение толщины искажает результаты.

Ввиду этих затруднений следовало бы в дальнейшем обратить внимание на такие свойства, которые не зависят от толщины, например, на свойства, описываемые соотношениями, которые мы предсказали в уравнениях (3) — (4).

В заключение можно сказать, что вопрос совпадения теории с экспериментом остается пока открытым. Поэтому необходим более обширный экспериментальный материал.

Физический институт
Чехословацкой Академии наук

### Цитированная литература

1. Klein M. J., Smith R. S., Phys. Rev., 81, 378 (1951).
2. Drigo M., Nuovo Cimento, 8, 498 (1951).
3. Crittenden E. C., Hoffmann R. W., Rev. Mod. Phys., 25, 310 (1953).
4. Bloch F., ZS. f. Phys., 57, 545 (1929).
5. Вонсовский С. В., Шур Я. С., Ферромагнетизм.—ГИТТЛ, М.—Л., 1948.
6. Власов К. Б., Ишмухаметов Б. Х., ЖЭТФ, 27, 75 (1954).
7. Reincke W., ZS. f. Phys., 137, 169 (1954).
8. Matano C., Jap. J. Phys., 8, 109 (1932—1933).
9. Schopper H., Fortschr. d. Phys., 2, 275 (1954).
10. Melhfessel S., Dünne Schichten. — W. Knapp, Hall (Saale), 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. ГУСЕВ и С. В. ТЯБЛИКОВ

# О ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОЛЯ *

Гамильтониан системы электронов, обусловливающих ферромагнетизм в модели Гайтлера—Лондона, можно представить в виде ряда по четным степеням спиновых операторов. Ограничиваясь членами четвертой степени при учете кубической симметрии решетки, при помощи метода приближенного вторичного квантования можно определить энергетический спектр системы, вычислить свободную энергию и найти выражение для констант магнитной анизотропии как функций температуры и магнитного поля. Для первой константы магнитной анизотропии кубического ферромагнитного монокристалла получается следующее приближенное выражение:

$$K_1 \approx K_0^1 \left\{1 - 5\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_c}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{5/2}} \exp\left[-\frac{1}{\vartheta}\, 2\mu\,(H\sigma)\, n\right]\right\},$$

где $K_1^0 = \bar{J}_4/12v$, $\vartheta_c = \frac{2\pi}{3}\bar{J}_2$ ($\bar{J}_2$ — среднее значение энергии обменного взаимодействия, $\bar{J}_4$ — среднее значение энергии магнитного взаимодействия, $v$ — объем на 1 атом ($v = V/N$)).

Полученное для $K_1$ выражение в соответствии с условиями применимости теории справедливо в интервале температур $\bar{J}_4 < \vartheta \ll \bar{J}_2$.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

---

Е. А. ТУРОВ

# О СПЕКТРЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ **

Доклад посвящен теоретическому исследованию энергетического спектра ферромагнитных металлов и полупроводников с учетом взаимосвязи между магнитными (спиновыми), токовыми (зарядовыми) и решеточными (фононными) степенями свободы системы. В применениях теории обсуждаются некоторые кинетические явления в ферромагнитных кристаллах: электропроводность, ферромагнитный резонанс и т. д.

---

* Подробное содержание доклада опубликовано в ФММ, 2, 385 (1956).

** Подробное содержание доклада опубликовано в статьях: Туров Е. А., Ирхин Ю. П., ФММ, 3, 15 (1956); Туров Е. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, 463, 474 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

К. Дж. ГОРТЕР и Т. ВАН ПЕСКИ-ТИНБЕРГЕН

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В РОМБИЧЕСКОМ АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ КРИСТАЛЛЕ

*(Резюме доклада)*

В докладе приводится теоретическое исследование фазовых переходо могущих происходить в антиферромагнитных ромбических кристалла Расчет делается в приближении молекулярного поля, хотя общие резуль таты работы, по мнению авторов, возможно, не связаны с этим прибли жением.

Энергия антиферромагнетика записывается в виде

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{x,y,z} \left\{ A_x \frac{M'_x M''_x}{\mu_x^2} - D_x \frac{M'^2_x + M''^2_x}{2\mu_x^2} \right\}, \quad (1)$$

где $M'$ и $M''$ — средние намагниченности на ион двух эквивалентны подрешеток, $\mu$ —максимальная величина магнитного момента иона, $A_x$ $A_y$, $A_z$ — коэффициенты антиферромагнитного взаимодействия между под решетками, $D_x$ $D_y$, $D_z$ — коэффициенты магнитного ферромагнитного или антиферромагнитного ($<0$) взаимодействия внутри одной подрешет ки. Эффективные поля, действующие на намагниченности подрешеток, при этом равны:

$$H' = H - \left(\frac{2}{N}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial M'}\right); \quad H'' = H - \left(\frac{2}{N}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial M''}\right),$$

где $H$—напряженность внешнего магнитного поля.

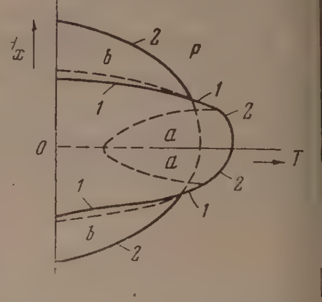
Полагая, что эффективный спин ионов равен $^1/_2$, и пренебрегая его недиагональными матричными элементами, мы получаем для зависимости $M'$ и $M''$ от $H'$ и $H''$ следующие соотношения:

$$\left.\begin{aligned} \frac{M'_x}{\mu_x} &= \frac{\mu_x H'_x}{W'} \operatorname{tg} h \frac{W'}{kT}, \\ \frac{M''_x}{\mu_x} &= \frac{\mu_x H''_x}{W''} \operatorname{tg} h \frac{W''}{kT}, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

где

$$W' = \left\{ \sum_{x,y,z} (\mu_x^2 H'^2_x) \right\}^{1/2},$$

$$W'' = \left\{ \sum_{x,y,z} (\mu_x^2 H''^2_x) \right\}^{1/2}$$




Пример $H_x$—$T$-фазовой диаграммы; *a*- и *p*- состояния разделены линией перехода второго рода, переходящей в линию перехода первого рода; *a*- и *b*- состояния разделены линией перехода первого рода, являющейся продолжением вышеупомянутой линии; *b*- и *p*-состояния разделены линией перехода второго рода

и аналогичные соотношения для компонент $y$ и $z$. Далее в основном исследуется случай, когда внешнее поле ориентировано вдоль направления преимущественно (легкого) антиферромагнетизма. В этом случае

$$A_x + D_x > A_y + D_y > A_z + D_z \quad \text{и} \quad H_y = H_z = 0.$$

Для зависимости намагниченности антиферромагнетика от напряжен-[но]сти внешнего магнитного поля получается три решения: решения $a$ и [$b$], соответствующие антиферромагнитному состоянию (при решении $a$ маг-[ни]тные моменты подрешеток ориентированы параллельно и антипараллель-[но] полю, при решении $b$ направление магнитных моментов не совпадает [с] направлениями поля и преимущественного антиферромагнетизма), и [ре]шение $p$, соответствующее парамагнитному состоянию.

Анализируя эти состояния, авторы приходят к выводу, что: 1) пере-[хо]д из антиферромагнитного ($a$ или $b$) состояния в парамагнитное ($p$) со-[ст]ояние является преимущественно переходом второго рода (однако могут [бы]ть случаи при некоторых соотношениях между величинами $A_x, A_y, A_z, D_x,$ [$D$]$_y, D_z$, $H$ и $T$, при которых переход $a \to p$ может быть переходом первого [р]ода; внутри состояния $a$ также могут быть фазовые переходы); 2) переход [$a$]$\to b$ является фазовым переходом первого рода. Вблизи линий фазового [п]ерехода первого рода возможны метастабильные состояния и гистерезис-[н]ые явления.

В качестве примера на рисунке приведена одна из возможных фазо-[в]ых диаграмм в плоскости $H_x - T$ для случая, когда $D_x = 2A_x$; $A_y + D_y =$ $= 2\frac{2}{5} A_x$.

В заключении кратко обсуждаются случаи, когда направление маг-[н]итного поля не совпадает с направлением преимущественного ферро-[м]агнетизма.

**Лаборатория Камерлинг-Онеса,**
**Лейден, Голландия**

---

Л. НЕЕЛЬ

# МЕТАМАГНЕТИКИ ИЛИ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ С ПОРОГОВЫМ ПОЛЕМ

## Введение

Хотя теория молекулярного поля не является строгой теорией, он до сих пор остается лучшим руководством при истолковании магнитны свойств ферромагнетиков и антиферромагнетиков. В настоящей работе м применим ее к особой категории антиферромагнетиков, наделенных спе цифическими свойствами. Эту категорию антиферромагнетиков мы буде называть метамагнетиками; термин метамагнетики уже применялся к не которым из них Ж. Беккерелем [1].

Теория антиферромагнетизма, предложенная нами довольно давно [2 основывается на разделении решетки магнитных ионов на две эквива лентные подрешетки $A$ и $B$, намагниченности которых мы обозначаем $\mathbf{M}$ и $\mathbf{M}_b$. Мы представляем различные обменные и сверхобменные взаимодей ствия между ионами двумя молекулярными полями $\mathbf{H}_a$ и $\mathbf{H}_b$, действую щими соответственно на подрешетки $A$ и $B$; при этом:

$$\mathbf{H}_a = n'\mathbf{M}_a - n\mathbf{M}_b, \quad \mathbf{H}_b = n'\mathbf{M}_b - n\mathbf{M}_a, \qquad (1$$

где $n$ и $n'$ — коэффициенты молекулярного поля, причем коэффициент существенно положительный.

При высоких температурах $\mathbf{M}_a = \mathbf{M}_b$, и вещество подчиняется клас сическому закону Кюри —Вейсса; намагниченность $J$ записывается так:

$$J = \frac{CH}{T-\theta_p}, \qquad (2$$

где $C$ имеет классическое значение постоянной Кюри и где

$$\theta_p = \frac{1}{2} C (n' - n). \qquad (3$$

Ниже определенной температуры $T_п$ устанавливается упорядоченна ориентация магнитных моментов и две подрешетки начинают обладат спонтанной намагниченностью, одинаковой, но противоположно ориенти рованной в двух подрешетках; значение спонтанной намагниченност в каждой из подрешеток мы обозначим $^1/_2 M$. Эта намагниченность зав сит от температуры. Все происходит так, как будто каждая из подреш ток была сама по себе ферромагнитна и приобретала под действием пол жительного молекулярного поля $H_m = (n' + n)\frac{M}{2}$ спонтанную намагн ченность $\frac{M}{2}$. При этом $T_п$ выражается так:

$$T_п = \frac{1}{2} C (n + n').$$

При температуре $T = T_п$ восприимчивость

$$s = \frac{1}{n} \qquad ($$

## 1. Различные категории антиферромагнетиков

При данном значении $n$ не безразлично, каким является $n'$: действительно, при $n'$, отрицательном и большом по абсолютной величине по сравнению с $n$, разбиение решетки на две подрешетки должно быть иным и соответствовать меньшей свободной энергии, чем у первоначальной системы подрешеток, при том же $n$ и новом $n'$. Мы не будем касаться здесь чрезвычайно сложного вопроса об устойчивости подрешеток, который связан со структурой кристаллической решетки и с взаимодействием между данным атомом и его более или менее удаленными соседями. Коэффициенты $n$ и $n'$ могут быть определены посредством формул (3) и (4), если известны парамагнитная температура Кюри и температура перехода $T_п$. После проведения таких определений для нескольких десятков известных в настоящее время и изученных антиферромагнетиков видно, что их удобно разделить на три главные группы. Первая группа, к которой относятся такие вещества, как FeO, MnO и т. д., соответствует отрицательным значениям $n'$, лежащим между $-0{,}5\,n$ и $-0{,}67\,n$; относительное расположение ионов в ячейке отвечает кубической гранецентрированной структуре. Вторая группа, к которой относятся такие вещества, как $FeF_2$, $CoF_2$ и т. д., соответствует отрицательным значениям $n'$, лежащим между $-0{,}16\,n$ и $-0{,}28\,n$; относительное расположение ионов в ячейке у этой группы отвечает кубической объемноцентрированной структуре: все ближние соседи атома данной подрешетки принадлежат другой подрешетке. Наконец, третья группа, к которой относятся такие вещества, как $NiCl_2$, $CoCl_2$ и т. д., соответствует положительным значениям $n'$, часто очень большим по сравнению с $n$. Более подробному рассмотрению этой третьей группы и посвящен наш доклад.

## 2. Магнетокристаллическая связь

Чтобы завершить описание свойств антиферромагнетика, нужно рассмотреть вопрос о связи между магнитными характеристиками и структурой (магнетокристаллическая связь). В силу наличия такой связи в выражении полной энергии появляется слагаемое $E_c$, зависящее от ориентации направления антиферромагнетизма относительно осей кристалла.

Предположим, например, что речь идет об одноосном веществе в отсутствие внешнего магнитного поля; намагниченности $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$ двух подрешеток строго антипараллельны, и в первом приближении это слагаемое записывается в такой форме:

$$E_c = -K' \cos^2 \theta, \tag{6}$$

где $\theta$ — угол между главной осью и направлением антиферромагнетизма, т. е. направлением, параллельным $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$. Если, например, константа положительна, направление антиферромагнетизма совпадает с главной осью. Мы очень мало знаем о значениях $K'$; однако есть основания предполагать, что они имеют такой же порядок величины, что и константы анизотропии ферромагнетиков, т. е. $10^4 \div 10^6$ эрг г$^{-1}$.

В отсутствие внешних возмущений направление антиферромагнетизма совпадает с преимущественным направлением в смысле минимума $E_c$. В ферромагнетиках эти преимущественные направления соответствуют осям легкого намагничивания, однако между ними существует одно очень важное различие. Действительно, включение внешнего поля $H$ в случае ферромагнетика приводит к появлению пары сил с моментом порядка $MH$, в случае же антиферромагнетика пара сил, действующая на направление

антиферромагнетизма, значительно меньше, так как соответствующий момент будет порядка $H^2/n$. Из этого следует, что направления антиферромагнетизма, вероятно, значительно труднее изменять, чем ориентацию вектора самопроизвольной намагниченности в ферромагнетиках.

### 3. Параллельная и перпендикулярная восприимчивости

Из того же факта существования преимущественных направлений антиферромагнетизма следует различие двух случаев приложения внешнего поля: случай, когда приложенное поле перпендикулярно, и случай, когда приложенное поле параллельно преимущественному направлению.

Когда поле перпендикулярно к преимущественному направлению, возникает намагниченность $J$, параллельная $H$:

$$J = \frac{H}{n}; \tag{7}$$

восприимчивость $J/H$ не зависит от $H$ и равна $1/n$. Ее называют перпендикулярной восприимчивостью и обозначают $s_n$.

Когда поле $H$ параллельно преимущественному направлению антиферромагнетизма, имеем параллельную восприимчивость $s_p$, которая также не зависит от поля, но ее величина определяется более сложным выражением:

$$\frac{1}{s_p} = n - \frac{1}{2}(n + n')\frac{M}{T}\cdot\frac{dT}{dM}, \tag{8}$$

где $^1/_2\, M$ представляет спонтанную намагниченность каждой из подрешеток, кратко рассмотренную выше. При температуре перехода $T_п$ множитель $\frac{M}{T}\cdot\frac{dT}{dM}$ стремится к нулю, так что $s_p$ стремится к $^1/n$, т. е. к значению $s_n$. Напротив, когда температура стремится к абсолютному нулю, множитель $\frac{M}{T}\cdot\frac{\partial T}{\partial M}$ стремится к бесконечности, так что $s_p$ стремится к нулю.

Итак, если $n'$ одного порядка с $n$, восприимчивость $s_p$ изменяется, постепенно возрастая от 0 до $^1/n$ при возрастании $T$ от абсолютного нуля до температуры перехода $T_п$. Напротив, если $n'$ очень велико по сравнению с $n$, восприимчивость остается равной нулю до температуры, близкой к $T_п$, а затем очень быстро изменяется, стремясь к тому же значению $^1/n$ при $T = T_п$.

Когда магнитное поле параллельно преимущественному направлению антиферромагнетизма, намагниченность системы определяется двумя процессами — увеличением намагниченности $M_a$, направленной вдоль **H**, и уменьшением $M_b$, но сами направления $M_a$ и $M_b$ не меняются, так же как и преимущественное направление антиферромагнетизма.

Когда поле перпендикулярно к направлению антиферромагнетизма, $M_a$ и $M_b$ перестают быть антипараллельными, стремясь приблизиться к направлению поля. В этом случае можно условиться называть направлением антиферромагнетизма внешнюю биссектрису угла между $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$; тогда направление антиферромагнетизма остается неизменным при любом **H**.

### 4. Явление расцепления; поле порога

Более детальное изучение явлений при намагничивании полем, параллельным направлению антиферромагнетизма, показывает, что суще-

ствует критическое значение поля, называемое пороговым полем, при котором направление антиферромагнетизма «отрывается» от преимущественного направления и становится к нему перпендикулрным; при этом восприимчивость изменяется скачком от $s_p$ до $1/n$, т. е. до $s_n$. Это пороговое поле выражается так:

$$H_s^2 = 2K'n. \tag{9}$$

Мы сообщали об этом явлении в 1936 г. [3], и оно было вновь обнаружено К. Гортером [4] и его сотрудниками при выполнении ряда великолепных работ, посвященных изучению магнитных свойств $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Здесь уместно заметить, что в случае, когда $K'$ равно нулю, т. е. при отсутствии связи между кристаллической решеткой и направлением антиферромагнетизма, направление антиферромагнетизма всегда ориентируется перпендикулярно к приложенному полю, и восприимчивость сохраняет постоянное значение, равное $1/n$.

В большей части антиферромагнетиков значение порогового поля $H_s$, вероятно, очень велико, так что восприимчивость остается не зависящей от поля до наибольших достижимых значений, но это не должно быть так при малых $n$, особенно, когда отношение $n'/n$ велико.

## 5. Константы анизотропии $K_0$ и $K_1$ антиферромагнетика

Обсудим теперь влияние магнетокристаллической энергии на существование порогового поля. Чтобы не осложнять чрезмерно обсуждение, мы ограничимся простым случаем магнитноодноосного кристалла с большим значением отношения $n'/n$. В этом случае изменение состояния системы, вызванное действием внешнего поля, сводится к простому изменению ориентации спонтанной намагниченности двух подрешеток, причем намагниченность каждой из них сохраняет значение $^1/_2\, M$, зависящее только от температуры $T$. Полная энергия системы равна сумме энергии обмена Вейсса — Гейзенберга, энергии системы во внешнем поле и энергии магнетокристаллической. Часть энергии обмена $E_w$, которая зависит только от угла между $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$, записывается так:

$$E_w = n\mathbf{M}_a\mathbf{M}_b, \tag{10}$$

тогда как энергия кристалла во внешнем поле

$$E_h = -\mathbf{H}(\mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b). \tag{11}$$

Что касается магнетокристаллической энергии $E_c$, то состояние системы определяется углами $\theta$ и $\theta'$, которые образуются $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$ с осью, а также углом $\varphi$ между меридианными плоскостями, в которых лежат $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$. Принимая во внимание, что в общем выражении для $E_c$ существуют члены, зависящие только от угла между $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$, и что эти члены, оказывающиеся таким образом изотропными, могут быть присоединены к выражению энергии обмена путем соответствующего применения коэффициента $n$, можно показать, что общее выражение магнетокристаллической энергии $E_c$ одноосного антиферромагнетика, если ограничиться вторыми степенями направляющих косинусов $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$, зависит только от двух констант $K_0$ и $K_1$ и имеет вид [5]:

$$E = -\frac{1}{2} K_0 (\cos^2\theta + \cos^2\theta') - K_1 \cos\theta \cos\theta'. \tag{12}$$

## 6. Состояние равновесия системы

В отсутствие внешнего поля состояние равновесия системы находится из определения минимума суммы $E_w + E_c$; из соображений симметрии этот минимум всегда соответствует углу $\varphi = 0$. Возможны три состояния — два антиферромагнитных и одно ферромагнитное. В двух антиферромагнитных состояниях $A_p$ и $A_n$ направления антиферромагнетизма соответственно параллельны и перпендикулярны к оси. В ферромагнитном состоянии $F_p$ преимущественное направление спонтанной намагниченности параллельно к оси кристалла.

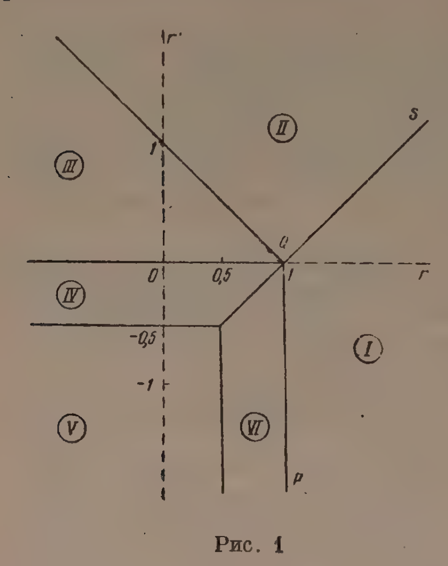


Рис. 1

Для упрощения записи результата введены вспомогательные переменные:

$$r = \frac{2(K_0 + K_1)}{nM^2}, \quad r' = \frac{2(K_0 - K_1)}{nM^2}. \quad (13)$$

Оказывается [5], что отрицательные значения $r'$ отвечают антиферромагнитному состоянию системы $A_n$, если $r$ меньше 1, и ферромагнитному состоянию $F_p$, если $r$ больше 1. При положительных $r$ система оказывается в антиферромагнитном состоянии $A_p$, если $r - r'$ меньше 1, и в ферромагнитном состоянии $F_p$, если $r - r'$ больше 1.

Нанося на график (рис. 1) соответствующие геометрические точки в прямоугольных координатах $r$ и $r'$, можно разделить плоскость $(r, r')$ на две части ломаной линией $PQS$: справа от нее лежит область ферромагнетизма; слева — область антиферромагнетизма.

## 7. Действие внешнего магнитного поля

Теперь важно дополнить изучение антиферромагнитной области определением намагниченности, приобретаемой при внесении системы во внешнее поле $H$. Для этого достаточно добавить к энергии системы слагаемое $E_h$, представленное выше равенством (11), и написать условие минимума энергии. Все вычисления очень просты, однако мы удовольствуемся здесь только приведением результатов, которые частично были ранее опубликованы [6]. Для сокращения записи в дальнейшем будем выражать магнитное поле $H$ посредством приведенной переменной

$$h = \frac{2H}{nM}. \quad (14)$$

Прежде всего обнаруживается, что при магнитном поле $H$, перпендикулярном к направлению антиферромагнетизма, намагниченность остается пропорциональной $H$, пока не достигается насыщение. Это значит, что восприимчивость $s_n$ сохраняет постоянное значение до тех пор, пока приведенное поле $h$ не достигает некоторого значения $h_1$; при этом получается кривая намагничивания типа $A$ (рис. 2). Величина, обратная перпендикулярной восприимчивости, $1/s_n$, равна $n(1 + r')$, если $r'$ положительно, или $n(1 - r)$, если $r$ отрицательно (в первом случае направление антиферромагнетизма параллельно оси, во втором случае — перпендикулярно).

Таким образом, в двух случаях мы получаем значение восприимчисти $s_n$, совершенно отличное от условного значения, равного $1/n$.

Это обстоятельство интересно потому, что, как будет показано дальше, ременная $r'$ способна изменяться с температурой значительно сильнее, м $n$, и характер этого изменения исключительно важен. Исходя из ого, может быть, удастся объяснить иногда наблюдаемые аномальные зменения $s_n$.

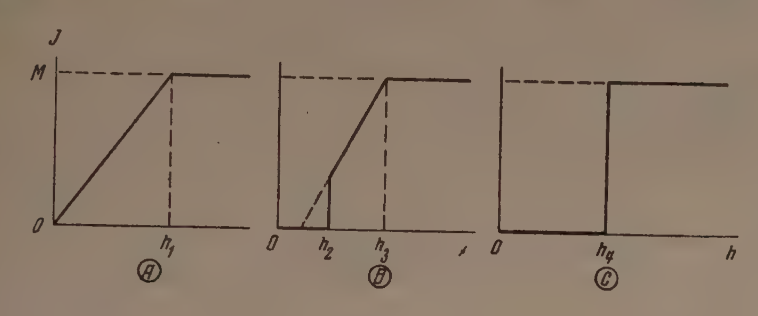



Рис. 2

Законы намагничивания системы в поле, параллельном направлению нтиферромагнетизма, значительно сложнее рассмотренных, поскольку этом случае с необходимостью должно существовать пороговое поле. ействительно, в начальной стадии процесса намагничивания направлеие антиферромагнетизма, определяемое как внешняя биссектриса $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$, параллельно направлению поля, тогда как в конечной стадии, когда $\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$ становятся параллельными, направление антиферромагнетизма ерпендикулярно к полю: значит, при каком-то пороговом поле $h_s$ произоел скачок. Существуют два типа кривых намагничивания $B$ и $C$ (см. ис. 2). В случае $B$ намагниченность остается равной нулю до тех пор, ока поле не достигает порогового значения $h_2$ (рис. 2), при котором амагниченность меняется скачком, но достигает значения, меньшего, ем намагниченность насыщения $M$. Затем намагниченность возрастает ропорционально полю при постоянстве отношения $J/H = s_p$ и при оле $h = h_3$ достигает насыщения. В случае $C$, при пороговом поле $h_4$ амагниченность изменяется скачком и сразу достигается насыщение $M$.

Мы приняли сейчас, что в начальной стадии процесса намагничивания осприимчивость равна нулю, когда поле ниже порогового. Напомним, ак это было оговорено выше (см. раздел 4), что это справедливо до темпеатуры, очень близкой к температуре перехода $T_п$, поскольку по условию ассматривался случай, когда $n'$ велико по сравнению с $n$.

Нами были определены, в зависимости от $r$ и $r'$, встречающиеся типы аконов намагничивания, а также значения критических полей $h_2$, $h_3$, $h_4$.

Плоскость $(r, r')$, как показано на рис. 1, разделена на шесть областей естью прямыми: $r' = 0$, $r = 1$, $r' = -1/2$, $r = 1/2$, $r - r' = 1$, $r + r' = 1$. езультаты расчета сведены в табл. 1.

Если вместо монокристалла изучается порошок, состоящий из отдельых, беспорядочно ориентированных кристаллов, то средняя восприимивость $s_m$ выражается в первом приближении равенством:

$$s_m = 2s_n + s_p. \tag{15}$$

Эта формула неточна по двум причинам: в ней не учтена энергия магитного взаимодействия между кристаллами и, кроме того, энергия, язанная с поворотом антиферромагнитного направления, который проходит, когда поле приложено под углом к направлению антиферромагтизма (эта энергия порядка $h^2$, тогда как энергия, связанная с поворотам

Таблица 1

**Значения восприимчивостей $s_n$ и $s_p$ и критических полей, соответствующие различным областям плоскости $(r, r')$**

| Область плоскости $(r, r')$ (см. рис. 1) | Направление антиферромагнетизма | Значения $s_n$ (закон намагничив. типа А) и критич. поля | Намагничивание параллельно оси | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Тип закона намагничивания | Значения $s_p$ | Значения критических полей |
| II | Параллельное оси кристалла | $s_n = \frac{1}{n(1+r')}$ $h_1 = 2(1+r')$ | C | | $h_4 = 1+r'-r$ |
| III | То же | $s_n = \frac{1}{n(1+r')}$ $h_1 = 2(1+r')$ | B | $s_p = \frac{1}{n(1-r)}$ | $h_2 = 2(1-r)^{1/2} r'^{1/2}$ $h_3 = 2(1-r)$ |
| IV | Перпендикулярное к оси кристалла | $s_n = \frac{1}{n(1-r)}$ $h_1 = 2(1-r)$ | B | $s_p = \frac{1}{n(1-r')}$ | $h_2 = 2(-r')^{1/2}(1+r')^{1/2}$ $h_3 = 2(1+r')$ |
| V | То же | $s_n = \frac{1}{n(1-r)}$ $h_1 = 2(1-r)$ | C | | $h_4 = 1$ |
| VI | То же | $s_n = \frac{1}{n(1-r)}$ $h_1 = 2(1-r)$ | B | $s_p = \frac{1}{nr}$ | $h_2 = 2r^{1/2}(1-r)^{1/2}$ $h_3 = 2r$ |
| I | Система ферромагнитна; преимущественное направление спонтанной намагниченности перпендикулярно к оси. | | | | |

$\mathbf{M}_a$ и $\mathbf{M}_b$, порядка $h$). Мы, тем не менее, будем пользоваться формулой (15) в силу ее простоты: она показывает, что наличие порогового поля проявляется в случае порошков в значительно более быстром изменении намагниченности в функции $h$.

## 8. Парамагнитный гистеризис

Результаты, сведенные в табл. 1, были найдены, исходя из предположения о том, что система всегда находится в состоянии, соответствующем минимуму энергии. В действительности возможно состояние ложного равновесия; анализ явлений, относящихся, например, к намагничиванию типа $B$, показывает [6], что при возрастающем магнитном поле изменение направления антиферромагнетизма должно происходить при поле $h_2'$, превосходящем $h_2$; при убывающем поле возвращение к прежнему направлению происходит при поле $h_2''$, меньшем, чем $h_2$. Таким образом имеет место гистерезис.

Точных экспериментальных данных по этому вопросу не имеется, поэтому мы не будем делать каких-либо заключений, тем более, что очень вероятно существование механизма, позволяющего системе автоматически переходить в состояние минимальной энергии. Известно, что такой механизм, а именно смещение границ Блоха, допускает в ферромагнитном теле произвести выбор между двумя фазами противоположной намагниченности, соответствующий минимуму энергии при поле, почти равном

…улю, хотя переход из одной фазы в другую, казалось, потребовал бы …резвычайно больших полей. Также можно предположить, что и в анти…ерромагнитном веществе всегда существуют, но в разном соотношении, …ве фазы, из которых одна соответствует направлению антиферромагне…изма, параллельному оси, а другая — перпендикулярному, и можно …редставить, что относительный объем этих двух фаз изменяется путем …мещения границы между ними.

### 9. Применение теории к обезвоженным хлористым соединениям

Высказанные выше соображения непосредственно приложимы к обез…оженным кристаллам $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$, как это было нами недавно …оказано [6].

Очень вероятно, что хлориды $NiCl_2$, $CoCl_2$ принадлежат к типу $B$, как …то видно из того, что восприимчивость в поле около 1000 Ое определенно …еньше (порядка двух третей) вос…риимчивости в поле 10 000 Ое: этого …ак раз и следовало ожидать в слу…ае порошков, когда существует про…межуточное пороговое поле. Данные …пытов не позволяют определить …остоянные $n'$, $n$, $r$ и $r'$, так как …уществует только два надежных …пытных значения: температура пере…хода $T_п$ и восприимчивость в силь…ных полях, практически равная $S_n$; …имеется еще очень плохо определен…ная величина — значение порогового поля. Если предположить, сначала совсем произвольно, что $r = r'$, получаются значения, приведенные в табл. 2 (намагниченность отнесена к 1 г).

Таблица 2

**Значения коэффициентов молекулярного поля у хлоридов никеля, кобальта и железа**

| Вещество | $n'$ | $n$ | $r$ |
|---|---|---|---|
| $NiCl_2$ | 11000 | 1300 | 0,0016 |
| $CoCl_2$ | 3000 | 340 | 0,054 |
| $FeCl_2$ | 3400 | 130 | 0,5 |

Таким образом точки располагаются в области *III* плоскости $(r, r')$ на первой биссектрисе.

Для $FeCl_2$ амплитуда разрыва, соответствующая пороговому полю, приобретает исключительное значение для величины намагниченности насыщения: в этом случае мы имеем дело с законом намагничивания типа $C$ (рис. 2), изображающая точка переходит в область *II* плоскости $(r, r')$.

Для указанных трех соединений отношение $n'/n$ очень велико — по крайней мере 10. Начальная восприимчивость изменяется как величина, обратная $n(1 + r)$; опыт показывает, что восприимчивость практически не зависит от температуры, когда $r$ мало, из чего заключают, что $n$ также практически от температуры не зависит. Это вполне логично, так как $n$ представляет обменное взаимодействие. Напротив, начальная восприимчивость $FeCl_2$ сильно зависит от температуры: в этом, конечно, следует видеть влияние $r$, изменяющегося с температурой, которым уже нельзя пренебречь по сравнению с 1, поскольку оно равно 0,5.

### 10. Применение теории к соединению $MnAu_2$

Недавно А. Мейер и П. Таглан показали [7], что магнитная восприимчивость металлического соединения $MnAu_2$ остается не зависящей от температуры в интервале 100÷300° К и от магнитного поля приблизительно до 10 000 Ое. Вблизи этого значения поля намагниченность $J_s$ изменяется значительно быстрее, а затем приближается к насыщению по следующему закону:

$$J = J_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right). \qquad (16)$$

Как нами уже было показано [5], это как раз такое поведение, какое следует ожидать от антиферромагнетика, характеризуемого законом намагничивания типа $C$ и имеющего пороговое поле, близкое к 10 000 Ое. Можно предположить, что изображающая точка расположена в области $II$ плоскости $(r, r')$. Из значения начальной восприимчивости $s_m = 3{,}76 \cdot 10^{-4}$, измеренной на поликристалле, находят

$$n(1 + r') = 1770 \tag{17}$$

в интервале $100 \div 300°$ K. Из определения порогового поля $H_s$ и намагниченности насыщения $M$ выводят, что в том же интервале температур отношение $H_s/M$ остается близким к 270, откуда

$$n(1 + r' - r) = 540. \tag{18}$$

Но этого еще недостаточно для определения $n$, $r'$ и $r$.

Можно, однако, заметить, что в случае железа и никеля, наиболее изученных ферромагнетиков, отношение $K/M^2$ (константы анизотропии к квадрату спонтанной намагниченности) стремится к нулю в точке Кюри. По аналогии логично предположить, что в антиферромагнетиках $r$ и $r'$ также оба стремятся к нулю вблизи точки перехода $T_п$. Из этого следует, что восприимчивость при $T = T_п$ попросту равна $1/n$. Измерения А. Мейера и П. Таглана показывают, что восприимчивость $MnAu_2$ проходит вблизи $T_п = 370°$ K через острый максимум, равный $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ и соответствующий приблизительно $n = 900$.

Предполагая при этом, что $n$ не изменяется с $T$, можно, пользуясь формулами (17) и (18), установить, что в интервале температур $100 \div 300°$ K $r$ и $r'$ соответственно близки к 1,4 и к 1,0.

С другой стороны, из формулы (3) можно найти $n' - n$, зная парамагнитную точку Кюри ($\theta_p = 451°$ K) и константу Кюри ($C = 7{,}12 \cdot 10^{-3}$); вычисленное значение дает приблизительно $n' = 128\,000$. Отношение $n'/n = 142$ здесь особенно велико. Такое отношение $n'/n$, если еще учесть факт, что значения $r$ и $r'$ переходят от 0 соответственно к 1,4 и к 1,0, когда температура снижается с 370 до 300° K, позволяет понять, почему максимум начальной восприимчивости оказывается столь острым при $T = T_п$. Другой факт подтверждает точность нашего толкования: когда приложенное поле достаточно велико $[h > 2(1 + r')]$, обе спонтанные намагниченности $M_a$ и $M_b$ совпадают в каждом из кристаллитов, и все происходит так, как будто бы мы имели дело с одноосным ферромагнетиком, имеющим энергию анизотропии $-(K_0 + K_1)\cos^2\theta$. Закон приближения к насыщению при этом должен быть типа (16) при

$$b = \frac{4K^2}{nM^2} = \frac{n^2 r^2 M^2}{15}. \tag{19}$$

По измерениям Мейера и Таглана в интервале $100 \div 300°$ K значение $b/M^2$ остается вблизи $0{,}64 \cdot 10^5$, откуда получается $nr = 980$, тогда как из принимавшихся ранее данных получалось $nr = 1260$; этот результат можно считать вполне удовлетворительным ввиду крайне схематического характера теории.

## 11. Температурная зависимость $r$ и $r'$; переход между ферромагнетизмом и антиферромагнетизмом

Выше уже упоминалось об экспериментальных основаниях, позволявших считать, что $r$ и $r'$ стремятся к нулю при температуре $T_п$ исчезновения спонтанной намагниченности. Эти доводы к тому же подтверждают-

и следствиями из теории Акулова [8], по которой константа анизотропии кубического ферромагнетика изменяется вблизи точки Кюри как десятая степень спонтанной намагниченности*, откуда следует, что $r$ и $r'$ изменяются как $M^8$ и обращаются в нуль при $T = T_п$. В дальнейшем мы будем пользоваться этим результатом.

Вдали от точки перехода константы анизотропии иногда пропорциональны квадрату спонтанной намагниченности: $r$ и $r'$ при этом не меняются, как в случае $MnAu_2$, ниже 300° К. Но существует много других случаев, когда изменение констант анизотропии носит совсем другой и более сложный характер, как например, в веществах с гексагональной симметрией кристаллов, таких, как Co или MnBi. У кобальта K уменьшается с $4{,}7 \cdot 10^7$ эрг моль$^{-1}$ до нуля, когда температура возрастает с $-200$ до $+200°$, а квадрат намагниченности ($M^2$) в этой области уменьшается всего на 5%. У соединения MnBi константа $K$ в интервале $4 \div 300°$ К возрастает с 0 до $3{,}5 \cdot 10^8$ эрг моль$^{-1}$, тогда как $M^2$ уменьшаеся ненамного [9].

Наконец, мы приходим к выводу [10], что изображающая точка $R$, характеризующая состояние антиферромагнетика, перемещается на плоскости $(r, r')$ в функции температуры, чтобы прийти к началу при $T = T_п$. Может случиться именно так, что $R$, находясь сначала при низкой температуре, в области $I$, где $r'$ положительно, перемещается, пересекает при некоторой температуре $T_a$ границу $QS$ между областями $I$ и $II$, пересекает затем при температуре $T_b$ границу между областями $II$ и $III$, чтобы, наконец, прийти в начало 0, когда $T = T_п$. В этом случае перед нами вещество, ферромагнитное при низкой температуре и становящееся антиферромагнитным при $T = T_a$. Этот антиферромагнетизм принадлежит к типу $C$ при $T < T_b$ и к типу $B$ для $T_b < T < T_п$.

Из изложенных выше соображений следует, что в области $II$ $(T_a < T < T_b)$ пороговое поле $H_s$ и спонтанная намагниченность $M$ связаны уравнением:

$$\frac{H_s}{M} = \frac{1}{2} n (1 + r' - r). \tag{20}$$

Пороговое поле $H_s$ стремится к нулю, когда $T$ стремится к $T_a$, поскольку уравнение границы $QS$ между областями $I$ и $II$ выражается именно равенством: $1 + r' - r = 0$. Поэтому, представляя $H_s / M$ в функции $T$, получают кривую, которая, с одной стороны, стремится к нулю, когда $T$ стремится к $T_a$, а, с другой стороны, при экстраполяции к $T = T_п$ стремится к $^1/_2 n$. Следует заметить, что эта экстраполяция должна производиться через область $II$ $(T_b < T < T_п)$, внутри которой еще существует пороговое поле, но выражается другой формулой:

$$\frac{H_s}{M} = n (1 - r) r'.$$

## 12. Другие типы переходов между ферромагнетизмом и антиферромагнетизмом

В рассмотренном типе перехода $r'$ положительно. Можно представить себе другой тип перехода при отрицательном $r'$. Изображающая точка $R'$, первоначально, при низкой температуре, расположенная в нижней части области $I$ на плоскости $(r, r')$, перемещается, пересекает при определенной температуре $T_a$ границу $PQ$ между областями $I$ и $VI$, проходит затем области $VI$, $IV$, а может быть, и область $V$, чтобы в конце прийти в начало 0.

* Этот закон подтверждается для железа (*Прим. Ред.*).

Этот второй тип перехода между ферромагнетизмом и антиферромагнетизмом существенно отличен от первого. Действительно, в области $V$ закон намагничивания принадлежит к типу $B$ и пороговое поле, выражаемое равенством

$$H_s / M = n(1 - r) r,$$

стремится также к нулю, когда $T = T_п$, поскольку уравнение границы $P($ выражается равенством $r = 1$. Однако существует важное отличие: в этом втором типе разрывное изменение намагниченности, связанное с пороговым полем, стремится к нулю, когда $T$ стремится к $T_a$, тогда как в предыдущем типе амплитуда разрыва намагниченности оставалась равной $M$. Значит, в эксперименте должно быть относительно легко отличить оба случая.

## 13. Другие механизмы перехода

Изучение роли магнетокристаллической связи на устойчивость различных возможных конфигураций показывает нам, что изменение константы анизотропии с температурой может привести для некоторого вещества к переходу из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное. Этот механизм перехода, естественно, не единственно возможный. Сравнительно давно Смарт [11] анализировал различные способы возможности установления порядка в магнитном веществе с различными кристаллическими решетками в зависимости от величины обменного и сверхобменного взаимодействия между атомом и его первыми и вторыми ближайшими соседями. Если эти взаимодействия меняются, т. е. если $n$ и $n'$ зависят от $T$, то могут происходить переходы из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.

Теория Смарта, примененная им к MnBi и MnAs, требует только наличия температурной зависимости изотропных взаимодействий (обмена или сверхобмена); магнитная анизотропия и существование порогового поля в этой теории не играют никакой роли. Она не приводит ни к какой связи между температурой превращения и пороговым полем. С другой стороны, нельзя быть уверенным, что для обнаружения этих явлений достаточно зависимости $n$ и $n'$ от температуры; впрочем, это дает способ узнать, зависят ли коэффициенты молекулярного поля от температуры. Действительно, мы показали [12], что в веществе, обладающем парамагнетизмом типа Лэнжевена — Вейсса (случай антиферромагнетиков выше температуры перехода $T_п$), константа Кюри равна своему теоретическому значению, относящемуся к чистому парамагнетизму без молекулярного поля, только в том случае, когда коэффициенты молекулярного поля не зависят от температуры. В других случаях появляется поправочный член.

## 14. Применение теории к объяснению магнитных свойств диспрозия

Магнитные свойства металлического диспрозия в последние годы были предметом детальных исследований Ф. Тромба [13], а также Ф. Дж. Эллиота, С. Легвольда и Ф. Х. Спеддинга [14]. Результаты этих исследований очень сложны и неожиданны. В области $A$, соответствующей температуре ниже 90° K, диспрозий ведет себя как классический ферромагнетик. В области $B$ ($90° < T < 160°$ K) изотермы намагничивания имеют схематически следующий вид: сначала намагниченность возрастает пропорционально полю до тех пор, пока поле не достигнет определенной пороговой величины $H_s$, при которой начинается значительно более быстрое возрастание намагниченности, заканчивающееся в конце концов прибли

жением к насыщению, по закону $1/H^2$. Эти изотермы поразительно сходны изотермами для $MnAu_2$, однако в то время как у $MnAu_2$ пороговое поле зменяется с температурой незначительно, у Dy оно, напротив, изменяется очень сильно: с 2500 до 10 000 Ое, когда $T$ возрастает с 103 до 53° К.

Далее, в области $C$, расположенной выше 160° К, диспрозий становится парамагнитным, его магнитная восприимчивость сначала растет температурой, проходит при 178° К через острый максимум, близкий $4 \cdot 10^{-3}$, потом с дальнейшим ростом температуры уменьшаются по закону Кюри—Вейсса, с константой Кюри $C = 0{,}087$ и парамагнитной очкой Кюри $\theta_p = 157°$ К.

В этой области $C$ безусловно мы имеем дело с антиферромагнетизмом температурой перехода $T_п = 178°$ К. Коэффициент $n$ находят из отношения $n = 1/s$, где $s$ — восприимчивость при $T = T_п$, т. е. равна $4 \cdot 10^{-3}$,

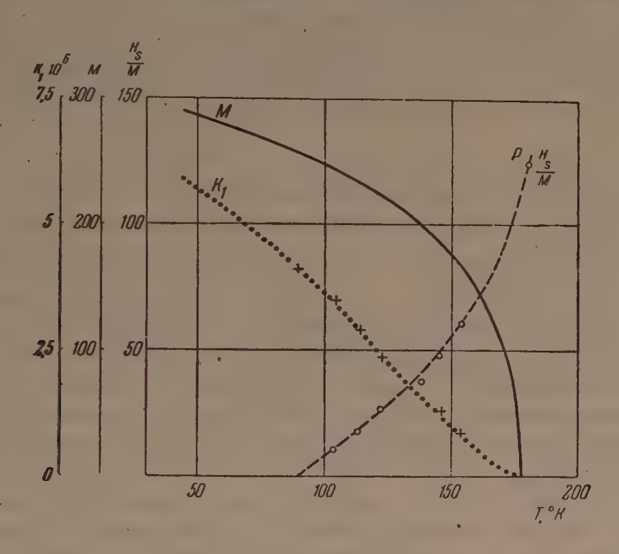



Рис. 3

что дает $n = 250$. С другой стороны, $n' - n = 2\theta_p/C$, откуда $n' - n = 3600$ и, значит, $n' = 4100$. Таким образом, отношение $n'/n$ достаточно велико, около 16, и диспрозий можно считать принадлежащим к тому же семейству антиферромагнетиков, что и $FeCl_2$ и $MnAu_2$; существование порогового поля при этом следует считать совершенно нормальным.

Что касается перехода к ферромагнетизму, происходящего при понижении температуры ниже 100° К, мы предлагаем объяснять его температурной зависимостью констант анизотропии $K_0$ и $K_1$. Тот факт, что скачок намагниченности остается очень значительным вблизи точки перехода $T_a$, показывает, что этот переход принадлежит к первому типу.

Чтобы убедиться в правильности предложенного объяснения, мы определили $H_s$ и $M$ из опытных данных и представили отношение $H_s/M$ графически как функцию температуры (рис. 3). Получилась кривая, пересекающая ось абсцисс при 90° К в непосредственной близости к точке $T_a$, значение которой оценивалось выше, как близкое к 100° К. С другой стороны, эта же кривая, экстраполированная к $T = T_п$, дает значение, очень близкое к $125 = n/2$, согласующееся с предсказываемым теоретически для перехода первого типа. Эти факты служат убедительным доказательством справедливости предложенного объяснения.

Напротив, объяснение, основанное на предположении о температу... ной зависимости молекулярного поля, не годится, во-первых, потому, ч... оно не дает определенно имеющей место зависимости между пороговы... полем и температурой перехода $T_a$, и, во-вторых, потому, что констан... Кюри в парамагнитном состоянии имеет значение, практически равн... теоретическому для $Dy^{3+}$, а это указывает на очень слабую зависимос... коэффициентов молекулярного поля от температуры, как это отмечало... нами выше.

## 15. Значение константы анизотропии $K_1$

Из значения порогового поля $H_s$, зная, с другой стороны, $n$ и $M$ можно найти $r - r'$ и затем константу $K_1$. Зависимость последней от ... представлена на рис. 3. Видно, что при 90° К значение константы $K$... близко к $4 \cdot 10^6$ эрг г$^{-1}$, или $6{,}5 \cdot 10^8$ эрг моль$^{-1}$. Это значение следуе... сопоставить с значением константы анизотропии соединения MnBi, равны... $3{,}5 \cdot 10^8$ эрг моль$^{-1}$. Таким образом константы анизотропии, которы... необходимо ввести в предлагаемую нами интерпретацию, одного по... рядка с константами магнитной анизотропии для известных ферромагнит... ных тел.

Средняя начальная восприимчивость $s_m$ убывает с $4 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}8 \cdot 10^{-...}$ при снижении температуры с 178 до 168° К. Эта убыль приписывается уменьшению $s_p$ и $s_n$. Параллельная восприимчивость $s_p$ выражается фор... мулой (8); при 10° ниже $T_п$ величина $\frac{M}{T} \cdot \frac{dT}{dM}$ приблизительно равна $-0{,}13$, откуда $s_p = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$, что составляет около половины значения восприимчивости, соответствующей $T = T_п$. Возрастание $r'$ по мере удаления от $T_п$ приводит к уменьшению $s_n = 1/n(1 + r')$. Опыт дает только $r - r'$, равное 0,30 при 10° ниже $T_п$. Полагая $r' = kr$, следует приписать $k$ разумное значение 0,43, для того чтобы получить в итоге значение $s_m$, соответствующее опытным данным (если пренебречь влиянием возрастания $r'$ на $s_p$).

Принимая теперь, что $k$ сохраняет свое значение 0,43 при изменениях температуры, можно вывести, что $r + r'$ принимает значение 1 при $T = T_b = 160°$ К; это дает температуру $T_b$, при которой происходит переход изображающей точки из области *II* в область *III*: значения порогового поля, которыми мы пользовались, соответствуют более низким температурам, т. е. области *II*, как мы это и принимали в неявной форме.

## 16. Применение теории к объяснению магнитных свойств эрбия

Магнитные свойства эрбия, известные с меньшей точностью [15], аналогичны свойствам диспрозия: в них можно различить те же три области *A*, *B* и *C*.

В области *C* приблизительно при $T_п = 76°$ К появляется максимум восприимчивости, равный $2{,}4 \cdot 10^{-3}$; он соответствует $n = 420$. Выше $T_п$ мы имеем дело с парамагнетизмом Кюри — Вейсса, характеризуемым парамагнитной точкой Кюри $\theta_p = 40°$ К и константой Кюри, близкой к теоретическому значению $C = 0{,}069$. При этом находят $n' - n = 2\theta_p / C = 1160$, или $n' = 1580$. Отношение $n'/n = 3{,}8$ значительно меньше, чем у диспрозия.

В области *B* появляется пороговое поле, обращающееся в нуль при 30° К. Отношение $H_s/M$ растет приблизительно линейно в функции температуры и экстраполируется к значению 190 при $T = T_п$, что можно считать очень близким к теоретическому значению $\frac{1}{2}n = 210$, если принять во внимание большую неопределенность экспериментальных данных. При 30° К константа анизотропии $K_1$, вычисленная тем же методом, что и для диспрозия, оказывается близкой к $6 \cdot 10^6$ эрг г$^{-1}$, или $10^9$ эрг моль$^{-1}$.

## Заключение

Опыт позволяет различать среди антиферромагнетиков отчетливо выеляющуюся группу, соответствующую положительным значениям $n'$, $c'$, . е. положительному взаимодействию внутри каждой из подрешеток, малым значениям $n$ по сравнению с $n'$. Эти условия благоприятствуют аблюдению порогового поля ($FeCl_2$,$MnAu_2$,...), а иногда и переходу от нтиферромагнитного состояния к ферромагнитному в силу наличия темературной зависимости констант анизотропии $K_0$ и $K_1$.

Те же условия благоприятствуют наличию постоянного поверхносткого магнитного момента, связанного со стенками Блоха, разделяюцими элементарные антиферромагнитные домены, как мы это показали аньше [6].

Таким образом, как будто бы подтверждается право на выделение тих веществ в особую категорию метамагнетиков, возвращаясь к наимеованию, предложенному Беккерелем [1] для некоторых из них ($CoCl_2$, $NiCl_2$), еще прежде чем были объяснены их достаточно странные свойства.

Гренобль,
Французская Академия наук

### Цитированная литература

1. Becquerel J., J. de Phys., 10, 10 (1939); Réunion Internationale de Magnétisme, t. I, p. 97.— Strasbourg, 1939.
2. Néel L., Ann. de Phys., 17, 5 (1932); J. de Phys., 3, 160 (1932); Ann. de Phys., 5, 232 (1936); C. R., 203, 304 (1936).
3. Néel L., Ann. de Phys., 5, 232 (1936).
4. Gorter C. J., Haantjes H., Physica, 17, 285 (1952); Úbbink J., Poulis J. A., Gorter C. J., Physica, 17, 213 (1951); 18, 361 (1952).
5. Néel L., C. R., 242 (1956) (в печати).
6. Néel L., X Conseil de Physique Solvay, Bruxelles, Septembre, 1954; Les électrons dans les métaux, p. 251,—R. Stoops., Bruxelles, 1955.
7. Meyer A., Taglang P., C. R. Ac. Sc., 239, 961, 1611 (1954); J. de Phys. Rad., 17 (1956) (в печати).
8. Акулов Н., ZS. f. Physik, 100, 197 (1936).
9. Guillaud C., Thèse. — Strasbourg, 1943.
10. Néel L., C. R. Ac. Sc., 242 (1956) (в печати).
11. Smart J. S., Naval Res. Rep., No. 2113, Juillet (1951); U. S. Naval Ordnance Lab., Phys. Rev., 90, 55 (1953).
12. Néel L., Ann. de Phys. 11-e Série, 8, 237 (1937).
13. Trombe F., J. Rech. CNRS, 23, 61, Juin (1953).
14. Elliott F. J., Legvold S., Spedding F. H., Phys. Rev., 94, 1143 (1954).
15. Elliott F J., Segvold S., Spedding F. H., Phys. Rev., 100, 1595 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Л. НЕЕЛЬ, Ф. БЕРТО, Ф. ФОРРА и Р. ПОТЕНЕ

# НОВЫЙ ВИД ФЕРРОМАГНЕТИКА. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ФЕРРИТЫ ТИПА ГРАНАТА

Редкоземельные ферриты обладают исключительно странными магнитными свойствами, которые поддаются такому истолкованию: а) ионы Fe расположены на двух подрешетках, образующих ферромагнитную систему с результирующей намагниченностью $R$; б) ионы Gd образуют намагниченность в направлении, противоположном $R$, под действием молекулярного поля $-nR$. Эти свойства были приписаны соединению $FeMO_3$ (M — редкоземельный элемент) типа перовскита. Такое толкование было, однако, сомнительным, так как в этой структуре все места, занимаемые ионами Fe, идентичны.

Недавно мы выяснили, что рассматриваемые свойства отвечают системе общего типа $Fe'_2Fe''_3M_3O_{12}$, изотипичной гранату (группа $O_h^{10} - 1a3d$, тип структуры $H31$). Ионы Fe′ в $16a$, Fe″ в $24d$ и Gd в $24c$. Магнитные свойства также были точно определены в различных случаях, именно при M = Y, Gd, Dy, Er.

Спонтанная намагниченность двух подрешеток Fe направлена прямо противоположно, образуя результирующую намагниченность $R$, равную при абсолютном нуле $5\,\mu_B$ ($\mu_B$ — магнетон Бора), составляющую разность между тремя моментами по $5\,\mu_B$ каждый, ориентированными положительно, и двумя моментами, ориентированными отрицательно. Ионы $M$ намагничены молекулярным полем $-nR$ противоположно ионам, расположенным в $24d$. Для M = Gd, с моментом, равным $7\,\mu_B$, подрешетка $24\,c$ заметно насыщена при абсолютном нуле. Теоретически молекулярный момент при этом равен $(3\times7 - 3\times5 + 2\times5)\mu_B = 16\mu_B$, тогда как экстраполяция к абсолютному нулю экспериментальных данных дает $15\,\mu_B$.

Что касается перовскита $FeMO_3$ — это просто антиферромагнетик с малым остаточным моментом, подобным моменту $\alpha$-$Fe_2O_3$, обусловленным, может быть, не совсем полным взаимным уравновешиванием подрешеток.

Гренобль,
Французская Академия наук



***Материалы VII Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии***

(Ленинград, 25—31 января 1957 г.)